17

Chemie

Ueber das System Calcium-Schwefel-Sauerstoff und den Einfluß des Calciumsoxyds auf einige Gleichgewichte des Systems Blei - Schwefel - Sauerstoff

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westfalen

vorgelegt von

Karl Jordan

aus Münster i. W.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. August 1928

Dekan: Herr Prof. Dr. Ettlinger — Ref.: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck

Buchdruckerei Ferdinand Althoff, Münster i. Westf.

1920

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken an meinen verstorbenen
Vater gewidmet!

Schon vor langer Zeit machte man in der Technik die Erfahrung, daß man viele der Prozesse, die zur Gewinnung von Metallen dienen, beschleunigen und rationeller durchführen kann, wenn man dem Reaktionsgemisch, das schon für sich allein zur Metallabscheidung führt, noch bestimmte Stoffe zusetzt. Im Laufe der Entwicklung der Hüttentechnik hat sich die Bedeutung solcher „Zuschläge" auf eine immer größere Zahl von Metallgewinnungsprozessen ausgedehnt, und man hat immer mehr Stoffe kennen gelernt, deren Verwendung als Zuschläge eine erhebliche Verbesserung des bisherigen Verfahrens bedeutete. Da man die Wirkung dieser Stoffe und ihre Beteiligung bei der Umsetzung der Metallverbindungen nicht kannte, war man beim Suchen nach neuen, besser wirkenden auf einfaches Probieren angewiesen. Die Entdeckung eines neuen Verfahrens war mehr oder weniger ein Zufallsergebnis. Auch heute ist man in mancher Hinsicht noch nicht viel weitergekommen. Bei einer bestimmten Art von Zuschlägen kennt man heute allerdings den Grund ihrer chemischen Wirkung und kann deshalb bei ihrer Auswahl systematisch vorgehen. Zu diesen gehören in erster Linie die Stoffe, die lediglich zur Reinigung des Metalles von nicht chemisch gebundenen Beimengungen, zum Verschlacken der in den Erzen enthaltenen Gangart dem „Möller" zugeschlagen werden. Bei anderen Verfahren dagegen, bei denen der Zuschlag die Metallbildung entweder durch chemische Umsetzung mit der Verbindung, in der das Metall auftritt, oder nach Art eines Katalysators beschleunigt und die Ausbeute steigert, herrschen noch heute recht häufig sehr verschwommene Vorstellungen oder völlige Unklarheit über die bei dem Prozeß sich abspielenden Vorgänge. Das gilt vor allem für solche, die sich in ihrem Verlauf auch ohne Zuschlag nicht recht übersehen ließen, wie sie die Röstprozesse des Bleisulfides bis vor kurzer Zeit darstellten. Auch bei diesen hat man schon lange mit Zuschlägen gearbeitet, ohne über das Wie und Warum ihrer Wirkungsweise etwas Genaues sagen zu können. Dieses Urteil gilt vor allem für den technisch wichtigsten und am meisten benutzten unter den Bleiröstprozessen, den von Huntington und Heberlein. Die Rolle, die der Kalk, der hier als Zuschlag zur Verwendung kommt, bei der Verhüttung des

Bleiglanzes spielt, ist auch heute noch nicht geklärt. Wer sich an Hand von einschlägigen Lehrbüchern über diese Frage orientieren will, findet eine große Zahl von Erklärungsversuchen und Theorien, ein Zeichen dafür, daß eine allseitig befriedigende Lösung auch heute noch fehlt. Jedoch ist inzwischen der Boden für eine gründliche wissenschaftliche Erforschung dieses noch unbekannten Gebietes dadurch bereitet werden, daß die Vorgänge, die sich bei der Verarbeitung ganz reinen Bleisulfids abspielen, geklärt worden sind. Es ist das Verdienst R. Schencks und seiner Mitarbeiter, hier Klarheit geschaffen zu haben. Man weiß heute, daß hier je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Körper entstehen können, die miteinander chemische Gleichgewichte bilden. Alle Beziehungen, die zwischen den Stoffen möglich sind, wurden von den genannten Forschern einer gründlichen Durcharbeitung unterzogen, sodaß man heute in der Lage ist, zu sagen, mit welchen Körpern und Vorgängen man es bei den Röstprozessen des Bleies zu tun hat und unter welchen Bedingungen diese verschiedenen Körper bestehen und die verschiedenen Vorgänge verlaufen. Nur von dieser erst vor kurzer Zeit geschaffenen Grundlage aus wird man, wenn überhaupt, der Lösung des Zuschlagproblems im Huntington-Heberlein-Verfahren näher kommen.

Unter diesem Gesichtspunkt wurde mir von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Schenck die Aufgabe übertragen, festzustellen, welche Aenderung die Anwesenheit von Calciumoxyd im System Pb—S—O hervorruft.

Ehe jedoch an die Lösung der Kernfrage herangegangen werden konnte, d. h. ehe man die Prozesse, die man vorher an den reinen Stoffen betrachtet hatte, bei Gegenwart von CaO vor sich gehen ließ, war es nötig, zu wissen, wie jeder einzelne der Körper, dem man im reinen System begegnet, mit Calciumoxyd reagiert.

Bekanntlich ist die Geschwindigkeit, mit der sich feste Stoffe miteinander umsetzen, nur gering, verglichen mit der solcher Vorgänge, an denen sich Gase beteiligen. Es war daher vorauszusehen, daß in erster Linie die Reaktionen, die das Calciumoxyd mit den beim Röstprozeß auftretenden gasförmigen Produkten eingeht, von Einfluß auf die zu untersuchenden Beziehungen sein würden. Beim Rösten mit überschüssigem Bleisulfid, um das es sich hier handelt, enthält die Gasphase, abgesehen von etwas Bleisulfiddampf,

nur Schwefeldioxyd. Von den erwähnten notwendigen Voruntersuchungen wurde deshalb zunächst die eine, die über die Reaktion des CaO mit SO_2 Aufklärungen geben sollte, in Angriff genommen. Die Beobachtungen, die bei diesen Untersuchungen gemacht wurden, lassen es wünschenswert erscheinen, die Durchforschung des ganzen Systems Ca-S-O, über das bisher fast nichts bekannt ist, auf breiterer Basis vorzunehmen, als es für die Beantwortung der hier gestellten Frage zunächst notwendig erscheint. Der Anfang dazu ist in der vorliegenden Arbeit gemacht worden.

I Gleichgewichtsbeziehungen im System Ca — S — O.

Bei Gegenwart von Wasser reagieren CaO und SO_2 bekanntlich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von schwefligsaurem Kalk. Dieser Vorgang ist offenbar weiter nichts als eine gewöhnliche Neutralisation des aus Kalk und Wasser gebildeten Calciumhydroxyds und der intermediär entstandenen schwefligen Säure. Bei völliger Abwesenheit von Wasser findet indessen in den tieferen Temperaturgebieten keine Reaktion zwischen CaO und SO_2 mehr statt. Darauf wiesen bereits im Jahre 1880 K. Birnbaum und C. Wittich[1]) hin, die feststellten, daß unterhalb 400° keine Verbindung dieser beiden Stoffe entsteht. Erst in einem Bade von geschmolzenem Zink (also oberhalb 418°) trat eine Absorption von SO_2 ein. Das dabei auftretende Produkt war merkwürdigerweise kein Sulfit, sondern enthielt weniger SO_2. Nach der aufgenommenen Menge dieses Gases mußte es die Formel 6 CaO. 5 SO_2 haben, also eine Art basisches Sulfit vorstellen. Bei erhöhter Temperatur wurde zunächst keine Zunahme der Absorption beobachtet. Bei etwa 500° allerdings steigerte sich die Aufnahmefähigkeit des Kalkes. Gleichzeitig ging aber auch eine Veränderung in dem entstehenden Körper vor sich, dadurch daß das Sulfit des Calciums, das bei dieser Temperatur nicht mehr beständig ist, in Sulfat und Sulfid zerfiel. In welcher Weise diese Sulfat- und Sulfidbildung erfolgt sein könnte, darüber haben sich die beiden Autoren keine Ansicht gebildet. In Analogie zu anderen SO_2 verschluckenden Metalloxyden kann man die Reaktion am ungezwungensten formulieren, wenn man schreibt:

$$4\,CaO + 4\,SO_2 = 3\,CaSO_4 + CaS,$$

zumal da man heute diese Reaktion, allerdings in entgegengesetzter Richtung verlaufend, kennt. Die umgekehrte Reaktion hat nämlich in neuerer Zeit eine bedeutende Rolle gespielt. Als während des Krieges die Zufuhr an Pyrit, dessen Verarbeitung bis dahin fast ausschließlich den SO_2-Bedarf der deutschen Industrie gedeckt hatte, gesperrt

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 13, (1880) S. 651

war und man darauf angewiesen war, sich andere Quellen für die Beschaffung dieses Gases zu erschließen, kam man bekanntlich auf den Ausweg, aus Gips SO_2 zu gewinnen zu versuchen. Von den verschiedenen Wegen, die zu diesem Zwecke eingeschlagen wurden, sei an den von dem Franzosen L. P. Basset[2]) ersonnenen erinnert. Er reduzierte das Calciumsulfat teilweise zu Sulfid, und zwar soweit, daß in dem erhaltenen Gemenge drei Mole Sulfat auf ein Mol Sulfid kam. Beim Erhitzen dieses Gemisches erhielt er SO_2 und CaO. Auch Adolf Bambach, der Entdecker des bekannten Bambach-Verfahrens, das allerdings auf einem anderen Prinzip aufgebaut ist, arbeitete noch ein weiteres Verfahren[3]) aus, dem dieselbe chemische Gleichung wie der Methode von Basset zugrunde liegt. Aus all diesen Erfahrungen darf der Schluß gezogen werden, daß die Absorption des Schwefeldioxyds durch Calciumoxyd so formuliert werden muß, wie es oben geschehen ist. Da also diese Reaktion in beiden Richtungen verlaufen kann, von links nach rechts, wie von rechts nach links, muß sie zu einem Gleichgewicht führen. Doch darüber war bisher noch nichts bekannt. So ergab sich die Notwendigkeit, darüber eigene Untersuchungen anzustellen, über die im folgenden berichtet wird:

1. Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Calciumoxyd.

a) Gang der experimentellen Untersuchung.

Dieser Versuch, wie auch die später beschriebenen, wurde in derselben Apparatur vorgenommen, die von Schenck und seinen Mitarbeitern schon seit langem für Gleichgewichtsuntersuchungen benutzt wird, da sie sich zur Beobachtung von Reaktionen zwischen Gasen und festen Stoffen als vorzüglich geeignet erwiesen hat. Eine ausführliche Beschreibung ihres Aufbaues und ihrer Handhabung findet sich bei J. Bökmann „Ueber die Umsetzungen zwischen dem Carbid und den Oxyden des Eisens".[4]) Es genügt daher, die wesentlichen Teile, von denen später öfters die Rede sein wird, kurz zu erwähnen.

Der Raum, in dem die Stoffe miteinander in Reaktion treten, bestand aus einem einseitig geschlossenen Porzel-

[2]) Chem. Centr. 1921, IV. S. 644
[3]) „ „ 1921, IV. S. 788
[4]) Dissertation Münster 1927

lanrohr, das durch eine Glasrohrleitung mit einem Quecksilbermanometer verbunden war. Dieser „Reaktionsraum" konnte durch Oeffnen eines Hahnes, im folgenden mit Hahn 1 bezeichnet, mit einer anderen Glasrohrleitung verbunden werden, mit der die übrigen Teile der Apparatur: Gasometer, Töplerpumpe, Abzugsrohr, ein Gefäß zum Messen der Gasvolumina und ein zweites Manometer in Verbindung standen. Diese Rohrleitung füllte sich bei jedem Gastransport aus dem Meßgefäß in den Reaktionsraum natürlich auch stets mit Gas. Ihr Innenvolumen mußte daher bekannt sein. Es wurde durch eine besondere Messung ermittelt. Das Porzellanrohr enthielt ein Schiffchen, in das die Versuchssubstanz eingefüllt wurde, und wurde in einem Ubbelohdeofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Es war so in dem Ofen untergebracht, daß das Schiffchen gerade an der heißesten Stelle in einem möglichst konstanten Temperaturbereich lag. Ein etwaiges Temperaturgefälle wurde dadurch ausgeschaltet, daß der Innenraum des Ofens, den das Porzellanrohr frei ließ, mit feuerfestem Material ausgefüllt wurde. In diesem heißesten Bereich, eng angeschmiegt an das das Schiffchen enthaltende Rohr, befand sich auch die Lötstelle des Platin-Platinrhodium-Thermoelements, das zusammen mit einem Millivoltmeter zur Temperaturmessung diente. Zur Erzielung einer vollkommenen Dichtigkeit waren die Teile der Apparatur alle an das verbindende Rohrsystem angeschmolzen. Nur das Porzellanrohr war mit einem durch Hochvakuumkitt abgedichteten Schliff angesetzt. Die Messung des zwischen Meßgefäß und Reaktionsraum befindlichen Röhrenvolumens erfolgte in folgender Weise:

Der Rauminhalt des Meßgefäßes, das durch einen Hahn abgeschlossen werden konnte, wurde vor dem Einbau in die Apparatur durch Auswägen mit Wasser bestimmt. Nach dem Einbau wurde es durch Oeffnen des Hahnes mit dem Röhrenvolumen und dem damit in Verbindung stehenden zweiten Manometer verbunden, und der Druck, unter dem die darin befindliche Luft stand, abgelesen. Darauf wurde das Röhrenvolumen durch Schließen des Hahnes von dem Meßgefäß getrennt und völlig luftleer gepumpt. Wenn dann der Hahn wieder geöffnet wurde, sodaß sich das bekannte Luftvolumen auf das unbekannte Volumen des Röhrensystems ausdehnen konnte, war es möglich, aus dem sich jetzt einstellenden, neuen Druck nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz das unbekannte Volumen zu berech-

nen. Natürlich mußte der Querschnitt des Manometers bekannt sein, damit die durch Verschiebung des Queksilbers hervorgerufene Volumänderung in Rechnung gezogen werden konnte. Für die genaue Kenntnis des Manometerquerschnittes war vorher durch Auswägen des zu seiner Herstellung verwendeten Glasrohres mit Queksilber Sorge getragen. Selbstverständlich wurde darauf geachtet, daß die Temperatur während der ganzen Messung konstant blieb. Das Volumen des Reaktionsraumes zu bestimmen, war zwecklos, da eine Bestimmung des darin enthaltenen Gases wegen der während der Versuche in seinen verschiedenen Teilen herrschenden ungleichmäßigen Temperatur doch unmöglich war. Dieser Raum mußte möglichst klein sein, damit bei Versuchen, die mit Entwicklung von Gas aus dem Bodenkörper verbunden waren, bis zur Einstellung des Gleichgewichtes nur wenig Gas abgegeben zu werden brauchte. Zu diesem Zweck wurde der leere Raum im Inneren des Porzellanrohres durch einen Porzellanstab ausgefüllt und die Glasverbindung des Rohres mit dem Manometer möglichst kurz gemacht.

Diese Angaben über die Apparatur sind zum Verständnis des Folgenden hinreichend.

Zu Beginn des eigentlichen Versuches wurde aus dem angegebenen Grunde das Schiffchen mit einer abgewogenen Menge reinsten Calciumkarbonats gefüllt und in das Porzellanrohr eingeführt. Dieses wurde dann in den Ubbelohdeofen eingebaut und mit dem übrigen Teil der Apparatur verbunden. Zur Prüfung auf völlige Dichtigkeit wurde die ganze Apparatur vollkommen evakuiert, und der Heizstrom erst dann eingeschaltet, als auch nach 24-stündigem Warten nicht die geringste Gasmenge mehr aus dem Inneren der Röhren herausgepumpt werden konnte. Die Temperatur des Ofens wurde auf etwa 800—900° gebracht. Das bei der Zersetzung frei werdende Kohlendioxyd wurde ständig abgepumpt, damit die Entwicklung nicht zum Stillstand kam. Das so gewonnene CaO wurde solange bei dieser Temperatur im Vakuum behandelt, bis die letzten Spuren von Gas mit der Pumpe entfernt waren. Damit war auch die Gewähr gegeben, daß die Apparatur keine Spur von Wasserdampf mehr enthielt, zumal da außerdem ein Phosphorpentoxydgefäß für eine gute Trocknung des Innenraums sorgte. Dann wurde die Temperatur auf 600° gesenkt und durch den Hahn 1 eine im Meßgefäß genau gemessene Menge SO_2 in den Reaktionsraum gelassen. An-

fangs wurde das Gas so heftig von dem Kalk verschluckt, daß im Porzellanrohr überhaupt keine Druckzunahme festgestellt werden konnte, obwohl an dem Manometer, das mit dem Gasmeßgefäß in Verbindung stand, zu erkennen war, daß dauernd Gas in den Reaktionsraum überströmte. Nachdem eine bestimmte Menge SO_2 den Hahn 1 passiert hatte, wurde er geschlossen und die diesseits des Hahnes zurückgebliebene Gasmenge aus dem bekannten Rauminhalt der Gefäße und dem ablesbaren Druck bestimmt. So konnte stets angegeben werden, wieviel Gas in den Reaktionsraum gelangt war.

Die Absorption verlangsamte sich allmählich und machte schließlich bei einem Druck von 33 mm Hg halt. Bis dahin waren 190 ccm (auf Normalbedingungen reduziert) aufgenommen. Diese Angabe ist nicht ganz genau, weil ein kleiner Rest Gas (33 mm) im Reaktionsraum zurückgeblieben war, dessen Volumen nicht genau bestimmt werden konnte. Jedoch war in diesem Raum, der nach dem Einleger des Füllstabes an sich schon ein geringes Volumen hatte, bei dem geringen Druck und der in seiner einen Hälfte herrschenden hohen Temperatur nur wenig Gas, sodaß der bei der Abschätzung begangene Fehler kaum ins Gewicht fallen kann.

Die Menge kohlensauren Kalks, mit der das Schiffchen beschickt war, betrug 1,5875 g. Dem entsprechen ungefähr 0,9 g CaO oder 16 Millimol. 190 ccm SO_2 sind 8,5 Millimol. 1 Mol CaO hatte also 0,53 Mol SO_2 aufgenommen. Bei dem Stillstand der Absorption war die nächstliegende Vermutung, es habe sich ein Gleichgewicht eingestellt.

Ob das tatsächlich der Fall sei oder nicht, glaubte ich dadurch feststellen zu können, daß ich den Gasdruck durch Evakuieren bis auf 1 mm herabsetzte und abwartete, ob sich der vorher beobachtete Druck von neuem einstellte oder nicht. Die Probe hatte ein negatives Ergebnis. Nach den Versuchen von Birnbaum und Wittich durfte das Calciumoxyd noch nicht gesättigt sein. Auch wenn die Reaktion $4\,CaO + 4\,SO_2 = 3\,CaSO_4 + CaS$ zu Gleichgewichtszuständen führen sollte, mußte es möglich sein, durch Anwendung hinreichend hoher Drucke den Vorgang bis zu völliger Umsetzung des Kalkes zu führen. Um das zu beschleunigen, steigerte ich die Temperatur bis zu 900° und ließ dann von neuem Schwefeldioxyd auf den Bodenkörper einwirken. Die Absorption setzte sofort wieder ein,

bis sie nach allmählicher Verminderung ihrer Geschwindigkeit abermals zum Stillstand kam. Diese Vorgänge wiederholten sich mehrmals. Sobald die Aufnahme aufhörte, — das geschah immer erst dann, wenn der Druck sehr tief gesunken war — wurde erneut Gas aufgegeben. Dabei wurde beobachtet, daß die Drucke bei denen die Reaktion haltmachte, nach jeder Gasaufgabe höher lagen. Nach dem ersten Anhalten bei 29 mm, erfolgte das nächste bei 32 und das dritte bei 76,5 mm. Zuletzt wurde das Gasmeßgefäß mit dem Reaktionsraum in Verbindung gelassen, damit dem Bodenkörper ein großes SO_2-Volumen zur Verfügung stand und die Absorption dauernd unter einem verhältnismäßig hohen Druck erfolgte. Der Verlauf der Reaktion wurde an dem Sinken des Druckes dauernd verfolgt und die in den Reaktionraum eingeführte Gasmenge von Zeit zu Zeit errechnet und notiert. Die so gewonnenen Daten sind von dem Zeitpunkt der letzten Gasaufgabe an in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Spalte 1 gibt die Zeit an, die bei jeder Beobachtung nach dem genannten Zeitpunkt verstrichen war, Spalte 2 die bis zur Zeit der Beobachtung aufgenommene Gasmenge in ccm, Spalte 3 dieselbe Menge in Millimol, Spalte 4 die Anzahl Mole SO_2, die pro Mol CaO aufgenommen sind.

Tabelle 1.

1 Stunden	2 ccm	3 Millimol	4 Mol
0	381	17	1,1
14½	454	20,3	1,3
20¼	459	20,5	
62½	489	21,8	
66½	490,5	21,9	
86½	495,5	22,1	
110½	502,5	22,4	1,4
134½	508,5	22,7	
144½	509,5		
158¾	511	22,8	
162½	513	22,9	
169½	514		
182½	514,5		
186½	515,2	23,0	
230¾	519	23,2	
241¼	519		
254¾	520,5	23,5	1,5

Die Anzahl ccm, die in Spalte 3 eingetragen sind, sind nicht ganz mit der wirklich absorbierten Gasmenge identisch, weil die im Reaktionsraum befindliche Gasmenge nicht berücksichtigt worden ist. Der Fehler wird, da er ja dem Druck proportional ist, gegen Ende des Versuches immer kleiner und spielt zuletzt fast gar keine Rolle mehr. Für das, was die Tabelle zeigen soll, nämlich die allmählich abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit, und für die Gesamtmenge Schwefeldioxyd, die der Bodenkörper aufgenommen hat, ist der Fehler ohne Bedeutung. Um sich von seiner Geringfügigkeit zu überzeugen, hätte man nach Beendigung des Versuches das Gas, das sich im Reaktionsraum befand, herauspumpen, in einem Eudiometer auffangen und messen können. Leider bekam jedoch das Porzellanrohr beim Erkalten einen Sprung, durch den Luft in die Apparatur drang und die Messung vereitelte.

Schon vor der letzten Gasaufgabe machte ich die eigentümliche Wahrnehmung, daß der Bodenkörper bereits mehr SO_2 absorbiert hatte, als der Gleichung: $4\,CaO + 4\,SO_2 = 3\,CaSO_4 + CaS$ entsprach. Gleichzeitig war an dem Glasrohr, das sich an das Porzellanrohr anschloß, ein gelblichweißer Beschlag wahrzunehmen, der wie Schwefel aussah. Diese beiden Beobachtungen legten die Vermutung nahe, daß die obige Reaktion noch von einer zweiten begleitet sei, bei der zwischen dem entstandenen CaS und dem SO_2 eine Umsetzung stattfinde, die diese Schwefelabscheidung erkläre. Diese Umsetzung ließ sich nur durch die Gleichung:

$$CaS + 2\,SO_2 = CaSO_4 + S_2$$

darstellen. Verlief diese Reaktion bis zu Ende, so mußten pro Mol CaO schließlich 1,5 Mol SO_2 absorbiert werden, entsprechend der Gleichung:

$$4\,CaO + 6\,SO_2 = 4\,CaSO_4 + S_2,$$

die man durch Addition der beiden anderen erhält. Wie man aus Spalte 4 der Tabelle entnehmen kann, war der Endeffekt des Versuchs tatsächlich der erwartete. Jeder Zweifel an der anfangs etwas befremdenden Tatsache, daß bei dieser Reaktion Schwefeldioxyd, sonst als typisches Reduktionsmittel bekannt, selbst reduziert werden sollte, wurde behoben, als beim Oeffnen des Rohres nach Beendigung des Versuches eine beträchtliche Menge Schwefel an der inneren Wandung und am Füllstab vorgefunden wurde. Leider war bei dem erwähnten Lufteindringen wäh-

rend des Erkaltens des Ofens ein Teil des Schwefels verbrannt und so eine quantitative Bestimmung nicht mehr möglich.

b) Theoretische Folgerungen.

Aus diesen Beobachtungen lassen sich eine Reihe für die Kenntnis des Systems Ca—S—O wichtiger Schlüsse ziehen:

Das Auftreten des freien Schwefels beweist, daß die Gasphase des Systems nicht von einer einzigen Molekülart gebildet wird, sondern aus einem Gemisch von Schwefeldioxyd und Schwefeldampf besteht. Die Zahl der Variabelen, über die zur eindeutigen Angabe des Zustandes des Systems verfügt werden muß, ist damit gleich drei geworden. Zu den beiden ersten: Druck und Temperatur ist als dritte das Verhältnis der beiden Komponenten der Gasphase zueinander hinzugekommen. Für eine phasentheoretische Erörterung von Gleichgewichten ist diese Feststellung von größter Wichtigkeit. Um ein Gleichgewicht handelt es sich aber bei der Reaktion $4\ CaO + 4\ SO_2 \rightleftharpoons 3\ CaSO_4 + CaS$ nach dem zu Anfang Gesagten offenbar. Dasselbe darf auch von der anderen Reaktion: $CaS + 2\ SO_2 \rightleftharpoons CaSO_4 + S_2$ angenommen werden, denn auch ihre Umkehrung wurde bereits beobachtet:

Der Italiener Sestini[5]) machte, als er der Beobachtung der Bergleute, daß „der Gips den Schwefel fresse", auf den Grund gehen wollte, die Feststellung, daß schwefelsaurer Kalk und destillierender Schwefel unter Bildung von Schwefeldioxyd und Schwefelcalcium miteinander reagieren. Der Verlust an Schwefel, der beim Abtreiben eines gipshaltigen Materials im Calcaroni-Betrieb beobachtet wurde, fand so eine einleuchtende Erklärung.

Beide Reaktionen sind typische Vertreter der zwei Arten von Gleichgewichten, die wir im vorliegenden Fall zu unterscheiden haben. 1) An dem Gleichgewicht $4\ CaO + 4\ SO_2 \rightleftharpoons 3\ CaSO_4 + CaS$ beteiligen sich vier verschiedene Phasen: 3 feste: CaO, CaS, $CaSO_4$ und die Gasphase. Die Zahl der Komponenten ist drei, nämlich Ca, S, O. Nach der Phasenregel von Gibbs ist also die Zahl der Freiheitsgrade gleich eins, das Gleichgewicht univariant. Denn der Schwefel kommt in dem in Frage kommenden Temperaturgebiet nur gasförmig war. 2) Das andere Gleichgewicht $S_2 +$

[5]) Ber. 7 (1874), 1225

$CaSO_4 \rightleftharpoons CaS + 2\ SO_2$ enthält bei gleicher Konponentenzahl eine Phase weniger und ist darum bivariant.

Zur Darstellung aller Beziehungen im System Ca—S—O ist wegen der drei Variabelen ein dreidimensionales, räumliches Modell notwendig, in welchem die univarianten Gleichgewichte als Funktionen einer Variabelen als Kurven, die bivarianten als Funktionen zweier Variabelen als Flächen erscheinen müssen.

Es ist durchaus möglich, daß sich noch andere univariante Gleichgewichte abspielen, insbesondere solche, an denen auch freier Schwefel beteiligt ist, wie etwa die Reaktion: $4\ CaO + S_2 = 3\ CaS + CaSO_4$, die der schon vor längerer Zeit gemachten Beobachtung[6]), daß beim Erhitzen von Kalk oder kohlensaurem Kalk mit Schwefel in geschlossenem Gefäß ein Gemisch von 3 Teilen CaS und einem Teil $CaSO_4$ entsteht, zugrunde liegen dürfte. Univariant wären auch die beiden folgenden Reaktionen, an denen alle fünf Molekülarten beteiligt sind: $4\ CaO + CaS + 8\ SO_2 = 5\ CaSO_4 + 2\ S_2$ und $4\ CaO + 2\ SO_2 + S_2 = 2\ CaSO_4 + 2\ CaS$.

Bivariante Gleichgewichte, an denen für das vorliegende System zwei feste Phasen beteiligt sein müssen, sind theoretisch nur drei möglich, weil die drei festen Phasen: CaS, $CaSO_4$, CaO nur in dreifacher Weise zu je zweien kombiniert werden können, nämlich:

$$4\ CaO + 6\ SO_2 \rightleftharpoons 4\ CaSO_4 + S_2 \quad (1)$$
$$4\ CaS + 2\ SO_2 \rightleftharpoons 4\ CaO + 3\ S_2 \quad (2)$$
$$CaS + 2\ SO_2 \rightleftharpoons CaSO_4 + S_2 \quad (3)$$

Sie sollen im folgenden nur mit der dahinter gesetzten Nummer angeführt werden. Die univarianten Gleichgewichte sollen durch römische Ziffern dargestellt werden, und zwar so:

$$4\ CaO + 4\ SO_2 \rightleftharpoons 3\ CaSO_4 + CaS \quad (I)$$
$$4\ CaO + 2\ S_2 \rightleftharpoons 3\ CaS + CaSO_4 \quad (II)$$
$$4\ CaO + CaS + 8\ SO_2 \rightleftharpoons 5\ CaSO_4 + 2\ S_2 \quad (III)$$
$$4\ CaO + 2\ SO_2 + S_2 \rightleftharpoons 2\ CaSO_4 + 2\ CaS \quad (IV)$$

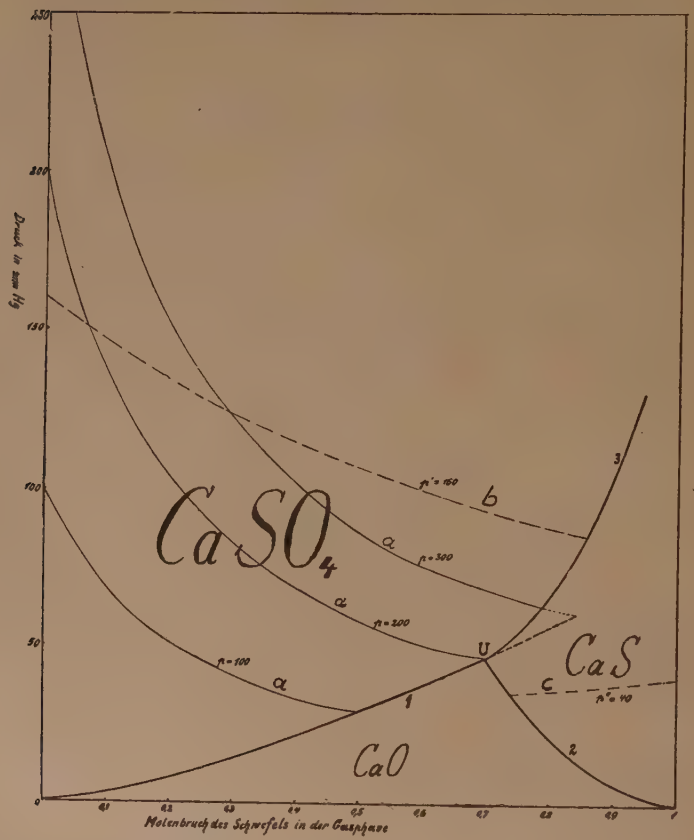
Bei bestimmter Temperatur sind also die Gleichgewichte I bis IV eindeutig festgelegt, sowohl inbezug auf den Druck, als auch auf das Konzentrationsverhältnis in der Gasphase,

[6]) Gmelin-Kraut (7. Aufl.) II, 2 S. 218

während bei den bivarianten Gleichgewichten 1 bis 3 die eine noch vorhandene Freiheit sich in der Abhängigkeit des Druckes von der Zusammensetzung der Gasphase, die man am besten durch den Molenbruch eines der beiden Gase, etwa des Schwefels, ausdrückt, äußert. In einem Molenbruch-Druck-Diagramm läßt sich diese Abhängigkeit durch eine Kurve darstellen, die für jedes der drei bivarianten Gleichgewichte verschieden verläuft. Die univarianten Gleichgewichte würden in einem solchen Diagramm durch Punkte wiedergegeben. Dieselbe Erkenntnis gewinnt man aus dem, was über das räumliche Zustandsmodell gesagt wurde, denn das System bei bestimmter Temperatur betrachten, heißt nichts anderes, als durch das Raummodell eine Ebene senkrecht zur Temperaturachse legen und alle Punkte betrachten, die von der schneidenden Ebene getroffen werden. Die Flächen, die die bivarianten Gleichgewichte darstellen, erzeugen dann Kurven und die Kurven der univarianten Gleichgewichte Punkte auf der Schnittebene.

Ueber die genaue Lage der Kurven und Punkte bei einer bestimmten Temperatur kann natürlich nur eine genaue experimentelle Untersuchung Auskunft geben, doch kann man aus den Gleichungen 1 bis 3 durch theoretische Betrachtungen schon so viel herausholen, daß man die Lage der Kurven wenigstens schematisch darstellen kann, wie es im nachfolgenden Diagramm (starke Kurven 1, 2, 3) geschehen ist. Trägt man den Molenbruch m auf der Abszisse und den Druck auf der Ordinate ab, so wird die dem Gleichgewicht 1 entsprechende Kurve von links nach rechts verlaufen. Denn eine Erhöhung des Druckes muß die Seite der Gleichung, die eine kleinere Zahl an Gasmolekülen enthält, begünstigen, also muß SO_2 verschwinden und Schwefel gebildet werden. m wird demnach größer mit wachsendem Druck. Das Umgekehrte ist beim Gleichgewicht 2 der Fall. Die zu ihm gehörige Kurve 2 muß deshalb von rechts nach links verlaufen. Längs einer solchen Kurve sind stets zwei feste Phasen im Gleichgewicht, z. B. längs der Kurve 1 die Phasen CaO und $CaSO_4$. Weicht man von der Kurve nach oben ab, d. h. erhöht man den Druck, so wird das Gleichgewicht gestört. Wie schon festgestellt wurde, begünstigt Erhöhung des Druckes die rechte Seite der Gleichung 1, also wird CaO verbraucht, und $CaSO_4$ entsteht. Weicht man von der Kurve nach unten ab, so wird das Gegenteil eintreten. Daraus folgt, daß in dem oberhalb der Kurve 1 liegenden Teil der Ebene $CaSO_4$ die

Schema der Isothermen des Systems Ca-S-O.



beständige Phase ist, unterhalb CaO. Führt man dieselben Ueberlegungen beim Gleichgewicht 2 durch, so erkennt man, daß auch unterhalb dieser Kurve CaO beständig ist, während oberhalb nur CaS bestehen kann. Der entgegengesetzte Verlauf beider Kurven muß zu einem Schnitt führen. Der Schnittpunkt ist im Diagramm mit U bezeichnet. Dort können alle drei festen Phasen existieren. Der Punkt U ist daher ein Univarianzpunkt. Je zwei Bivarianzkurven können sich in einem solchen Univarianzpunkt schneiden, es müssen also drei solcher Punkte aufgefunden werden können. Eine einfache Ueberlegung zeigt jedoch, daß diese drei Punkte zusammenfallen müssen: An jedem möglichen

Schnittpunkt sind stets dieselben festen Phasen vorhanden. Nach der Phasenregel sind aber diese drei festen Phasen nach Festlegung der Temperatur nur bei einem einzigen bestimmten Druck und einem einzigen, genau bestimmten Gaskonzentrationsverhältnis beständig. Die zu Gleichgewicht 3 gehörige Kurve muß also durch U gehen. Längs ihres Verlaufes stehen CaS und $CaSO_4$ miteinander im Gleichgewicht. Diese beiden Stoffe würden, sobald der Druck unter den zu U gehörigen sänke, sofort unter Bildung von CaO und SO_2 miteinander reagieren nach Gleichung I. Deshalb kann die Kurve 3 nicht unterhalb von U verlaufen, sie muß vielmehr bei U ihren tiefsten Punkt haben. Ihre Tendenz muß aus den bei Kurve 1 erörterten Gründen von links nach rechts gerichtet sein. Sie wird aber steiler verlaufen, als Kurve 1, denn die Differenz der auf beiden Seiten vorkommenden Gasmoleküle der Gleichung 3 ist kleiner als in der Gleichung 1. Der Einfluß des Druckes auf das Konzentrationsverhältnis in der Gasphase ist hier weniger groß, kleine Aenderungen des Molenbruches können nur durch große Aenderungen des Druckes hervorgerufen werden. Erhöhung des Druckes begünstigt $CaSO_4$, Erniedrigung CaS, wie aus Gleichung 3 ersichtlich ist. Will man alle diese Tatsachen zu einem Gesamtbilde vereinigen, so kann dieses nur so aussehen, wie das im Diagramm auf S. dargestellte Schema.

Geht man also, wie bei dem vorliegenden Versuch, von reinem CaO und reinem SO_2 aus, so befindet man sich anfangs in diesem Schema ganz links bei 0 % Schwefel. Das Calciumoxyd reagiert mit dem Schwefeldioxyd, und zwar ist nur Reaktion 1 ($4\ CaO + 6\ SO_2 \rightleftharpoons 4\ CaSO_4 + S_2$) möglich. Die Reaktion I ($4\ CaO + 4\ SO_2 \rightleftharpoons 3\ CaSO_4 + CaS$) erfolgt erst im Univarianzpunkt. Dieser wird aber erst erreicht, wenn eine hinreichende Menge Schwefel in der Gasphase ist, wie sie durch die Abszisse des Punktes U gegeben ist. (Es ist natürlich möglich, daß die Reaktion 1 sich in 2 Etappen vollzieht, daß sich also zuerst CaS nach Gleichung I bildet und dieses dann sofort unter Bildung von Schwefel weiterreagiert.) Beim Verlauf der Reaktion 1 wird der Druck beständig erniedrigt. Gleichzeitig verschiebt sich der Molenbruch des Schwefels von links nach rechts. Das System muß sich also auf einer Kurve bewegen, die von links oben nach rechts unten verläuft. Die Gleichung dieser Kurve läßt sich leicht finden. Sind zu Beginn der Reaktion a Mole SO_2 vorhanden unter einem Druck P,

so sind, nachdem x Mole S_2 entstanden sind, noch (a—6x) Mole SO_2 vorhanden, im ganzen also (a—5x) Mole Gas. Der jetzt vorhandene Druck p ist niedriger, und zwar muß $p = \frac{a-5x}{a} P$ sein. Der jetzt vorhandene Molenbruch m ist auch bekannt und zwar ist $m = \frac{x}{a-5x}$. Eliminiert man aus beiden Gleichungen x, so erhält man eine Beziehung zwischen m und p, die, wie man sieht, von a unabhängig ist, nämlich $p = \frac{P}{5m+1}$ Diese Beziehung muß dauernd zwischen m und p bestehen, das System muß sich also stets auf einer durch eine solche Gleichung dargestellten Hyperbel bewegen, deren Lage und Form nur von der Wahl des Anfangsdruckes P abhängt. Im Diagramm sind für drei verschiedene P-Werte diese „Reaktionsbahnen", wie man die Kurven nennen könnte, eingezeichnet. (mit a bezeichnete Kurven). Im Verlauf einer solchen hyperbolischen Bahn erreicht das System schließlich einen Gleichgewichtszustand. Dieser ist von der Wahl des Anfangsdruckes P abhängig. Würde man die Lage der Gleichgewichtskurven 1, 2 und 3 und des Univarianzpunktes kennen und damit wissen, welche Werte von m und p im Gleichgewicht zusammengehören, so könnte man den Anfangsdruck P, den man anwenden muß, um einen bestimmten Punkt der Gleichgewichtskurven, insbesondere den Univarianzpunkt zu erreichen, aus der Gleichung $p = \frac{P}{5m+1}$ rechnerisch ermitteln. Wie die drei Beispiele des Diagramms deutlich machen, kann man je nach der Größe des Ausgangsdruckes P entweder die Gleichgewichtskurve 1 oder die Gleichgewichtskurve 3 oder gerade den Univarianzpunkt erreichen. Im ersten Falle würde also die Absorption von SO_2 beim Erreichen von Kurve 1 aufhören. Fügt man jetzt SO_2 hinzu, so erhöht man den Druck, gleichzeitig aber auch den Molenbruch m. Man bewegt sich also von der Kurve 1 fort nach links und gleichzeitig nach oben und erreicht irgendeinen Punkt im $CaSO_4$-Feld. Dieser liegt aber, wie leicht einzusehen, niemals auf derselben Hyperbel, auf der die Absorption vorher erfolgt war, sondern stets auf einer, die einem höheren P-Wert entspricht. Ist noch freies CaO vorhanden, so schluckt dieses von neuem SO_2 und bildet Schwefel nach Gleichung 1. Das System muß sich dabei auf derjenigen Hyperbel der Schar bewegen, die

durch den Punkt im $CaSO_4$-Feld geht, auf den es durch die letzte SO_2-Aufgabe gebracht war. Da diese einen größeren Parameter P hat, muß es auch bei einem höheren Punkt der Gleichgewichtskurve landen, als vorher. Durch eine einfache Rechnung läßt sich zeigen, daß diese neue Hyperbel, die man durch Erhöhung des Druckes um einen bestimmten Betrag, etwa p, erreicht, mit der Hyperbel identisch ist, auf der sich das System bewegen würde, wenn man von vornherein statt des Anfangsdruckes $P = P_1$ den Anfangsdruck $P_1 + p_0$ gewählt hätte, daß also für den Parameter dieser Hyperbel, er sei P_2, die Beziehung gilt. $P_2 = P_1 + p_0$. Wenn man aber in beiden Fällen auf dieselbe Reaktionsbahn kommt, muß man auch bei demselben Punkte der Kurve ankommen.

In dieser Weise kann man das System durch wiederholte SO_2-Zugabe entlang der Kurve 1 dem Univarianzpunkt immer näher bringen, bis man ihn erreicht.

Sobald der Univarianzpunkt erreicht ist, kehrt das System, wenn es noch freies CaO enthält, bei erneuter SO_2-Zugabe immer wieder zu diesem Punkte zurück. In welcher Weise das geschieht, darüber kann man nichts Bestimmtes sagen; es sind mehrere Reaktionen möglich. Für jede Reaktion kann man eine der berechneten ähnliche Kurvenschar finden, aus der eine Kurve das System zum Gleichgewicht zurückleitet, vorausgesetzt, daß sich nur eine Reaktion abspielt. Das ist aber jetzt, nachdem sich im Univarianzpunkt eventuell CaS gebildet hat, nicht mehr notwendig. Es müssen sich nur, da man im $CaSO_4$-Feld liegt, Reaktionen abspielen, bei denen CaS und CaO verschwindet, bei denen ferner der Druck erniedrigt wird und gleichzeitig der Molenbruch des Schwefels erhöht wird. Das ist theoretisch in verschiedener Weise möglich. Es kommen die Reaktionen 1, 3 und ihre Summe (III) in Frage.

Sobald die gesamte CaO-Menge verbraucht ist, wird das Gleichgewicht wieder bivariant. Bringt man das System jetzt durch SO_2-Zugabe auf einen Punkt im $CaSO_4$-Feld, so wird Reaktion 3 erfolgen. An Hand ähnlicher Ueberlegungen, wie vorher, erkennt man, daß die Annäherung an Kurve 3 auf Hyperbeln der Schar $p = \frac{P'}{m + 1}$ erfolgen muß. Unter p und m sind wieder Druck und Molenbruch des Schwefels zu verstehen, die in jedem Augenblick die

Lage des Systems charakterisieren, unter P' der Parameter der Schar, dessen Zahlenwert von dem angewandten SO_2-Druck bei der letzten Zugabe abhängt. Man sieht ein, daß die Kurven dieser Schar flacher verlaufen, als die der Schar $p = \frac{P}{5\,m + 1}$, vorausgesetzt, daß man sie an dem gleichen Punkte vergleicht. Ein Blick auf das Diagr. (S. 18), in das eine Kurve der zweiten Schar eingezeichnet ist (mit b bezeichnete Linie), bestätigt diese Behauptung.

Nach Erledigung dieses Falles braucht über die beiden anderen Möglichkeiten nicht mehr viel gesagt zu werden. Was eintreten wird, wenn man bei der ersten SO_2-Aufgabe sofort beim Punkte U ankommt, ergibt sich aus dem Gesagten ohneweiteres. Kommt man aber bei einem Punkt der Kurve 3 an, so tritt natürlich noch kein Gleichgewicht ein, weil noch CaO vorhanden ist, welches unter den Bedingungen dieser Kurve nicht existenzfähig ist. Das System wird vielmehr dem Univarianzpunkt zustreben unter Zuhilfenahme einer Reaktion, die CaO verbraucht und Druck und Molenbruch erniedrigt, d. h. Schwefel verbraucht. Als solche kommen beispielsweise die Reaktionen II und 2 in Frage. Sobald dann U erreicht ist, ist der weitere Verlauf, wie in dem vorher besprochenen Fall.

Die Gleichung $p = \frac{P}{1 + 5\,m}$ gestattet noch eine weitere Verwendung. Da man den Anfangsdruck P und auch den Gleichgewichtsdruck p messen kann, kann man den Molenbruch m, der zu diesem Gleichgewichtsdruck gehört, berechnen und auf diese Weise einen Punkt der Bivarianzkurve 1 festlegen. Dasselbe ließe sich wiederholen, und so könnte man bei geeigneter Wahl des Anfangsdruckes P und der Gaszugaben sich ein Bild von der wirklichen Lage der schematisch gezeichneten Bivarianzkurven machen. Allerdings ist die Messung von P nicht leicht, weil die Absorption des Schwefeldioxyds schneller erfolgt, als man den Druck ablesen kann. Man kann ihn aber berechnen, wenn man die Gasmenge kennt, die man in den Reaktionsraum einströmen ließ, und das Volumen dieses Raumes. Auf die Schwierigkeit der Volumenmessung wurde schon vorher einmal hingewiesen. Man könnte sich in der Weise helfen, daß man vor der SO_2-Aufgabe mit indifferentem Gas bei der Temperatur, bei der später die eigentlichen Untersuchungen vorgenommen werden, den Reak-

tionsraum füllt, den Druck abliest und das Gas alsdann zur Messung in ein Eudiometer pumpt oder sein Volumen aus der Druckabnahme in dem geeichten Meßraum bestimmt. Wiederholt man die Messungen bei verschiedenen Drucken, so kann man sich durch Interpolieren eine Tabelle herstellen, aus der man den Druck ablesen kann, unter dem die aufgegebene SO_2-Menge zu Anfang des Versuches stand, bevor die Reaktion einsetzte.

Einfacher und bequemer ist es natürlich, statt der Anfangsdrucke P das Massenwirkungsgesetz zur Berechnung der Gleichgewichtskurven heranzuziehen. Darnach muß im Gleichgewicht zwischen den Partialdrucken des Schwefeldioxyds p_{SO_2} und des Schwefels p_{S_2} stets die Beziehung $\frac{p^6_{SO_2}}{p_{S_2}} = Kp_1$ erfüllt sein.

Ist p der Gesamtdruck und m der Molenbruch des Schwefels, so ist $p_{SO_2} = (1—m)\ p$ und $p_{S_2} = p\ .\ m$.

Daraus folgt, daß

$$Kp_1 = \frac{(1—m)^6}{m}\ p^5$$

ist. Kennt man die Lage eines einzigen Punktes der Kurve 1, d. h. ein Paar zusammengehöriger Werte von m und p, so kann man daraus Kp_1 berechnen und mit Kp_1 alsdann für jeden Druck die Größe m, also die Lage der Kurve bestimmen. Für das Gleichgewicht 3 gilt, weil hier SO_2 mit zwei, S_2 mit einem Molekül beteiligt ist, die Formel $Kp_3 = \frac{(1—m)^2}{m}\ p$. Diese Formel kommt also für die Berechnung der Kurve 3 in Betracht.

Aehnlich liegen die Verhältnisse beim Gleichgewicht 2, wenn man Schwefeldampf auf CaO einwirken läßt.

Aus der Gleichung 2 (s. S. 16) berechnet man in derselben Weise, wie vorher beim Gleichgewicht 1, die Bahnen, auf denen sich dieses System zum Gleichgewichtszustand hinbewegt. Dabei erhält man die Gleichung

$$p = P'' \frac{2}{3—m},$$

wenn unter P'' der Anfangsdruck, der diesmal durch reinen Schwefeldampf ausgeübt wird, unter m und p Molenbruch

des Schwefels und Gesamtdruck verstanden wird. In dem Intervall, in dem m variabel ist, verläuft die Kurve, die durch die letzte Gleichung dargestellt wird, äußerst flach. Das läßt sich berechnen und wird auch aus dem Diagramm deutlich. Dort sieht man, wie geringe Anfangsdrucke P'' man wählen muß, um überhaupt einen Punkt der Kurve 2 zu erreichen. (mit c bezeichnete Kurve). Qualitativ liegen die Verhältnisse genau so, wie sie vorher beim Einwirkenlassen von SO_2 auf CaO beobachtet wurden, sodaß ein ausführliches Eingehen auf die Einzelheiten nicht notwendig ist. Sobald man beim Ansteigen längs der Kurve 2 den Univarianzpunkt erreicht, wird sich, falls noch freies CaO vorliegt, $CaSO_4$ bilden, d. h. die univariante Reaktion II wird sich abspielen: $4\ CaO + 2\ S_2 \rightleftharpoons 3\ CaS + CaSO_4$.

Soweit sind die Dinge den früher beschriebenen analog. Was wird aber eintreten, wenn die Reaktion II alles CaO verbraucht hat und dann von neuem Schwefeldampf in die Gasphase gebracht wird, sodaß das System einen Punkt im CaS-Felde erreicht? Es muß eine Reaktion eintreten, die $CaSO_4$ und Schwefel verbraucht, damit die Kurve 3 erreicht wird, die einzige, bei der die beiden jetzt noch vorhandenen Körper, CaS und $CaSO_4$, gleichzeitig bestehen können. Es wird also die Reaktion 3 einsetzen: $CaSO_4 + S_2 \rightleftharpoons CaS + 2\ SO_2$, da es die einzige ist, die die genannten Bedingungen erfüllt. Es will zwar nicht recht einleuchten, daß sich nach der Erhöhung des Druckes ein Vorgang abspielt, der das gestörte Gleichgewicht unter weiterer Druckerhöhung wiederherstellt, aber einen anderen Ausweg gibt es nicht. Wie schon erwähnt wurde, hat ja Sestini tatsächlich die Umsetzung von $CaSO_4$ mit Schwefel unter Bildung von SO_2 und CaS beobachtet. Nachdem man die Gleichgewichtsbedingungen der verschiedenen Phasen in einem Diagramm, wie das Schema (s. S. 18) es darstellt, festgelegt hat, kann man ohne weiteres ablesen, unter welchen Bedingungen der erwähnte Schwefelverlust (vgl. S. 15) möglichst weit herabgesetzt werden kann. Wie man sieht, kommt Kurve 3 bei hohen Drucken sehr nahe an die Ordinate der reinen Schwefeldampfphase. Wendet man also sehr hohe Schwefeldampfdrucke an, so erreicht man bei der Einwirkung von Schwefel auf $CaSO_4$ sehr bald die Gleichgewichtskurve 2. Allerdings wird auf hohen Reaktionsbahnen mehr Gas umgesetzt, als bei gleich langer Strecke auf niederen. Das Optimum würde man, sobald

man die quantitativen Beziehungen experimentell erfaßt hat, berechnen können.

Will man CaO in CaS überführen, d. h. die Bildung von $CaSO_4$ vermeiden, so kann man nur — darauf wurde bereits hingewiesen — sehr niedrige Drucke von Schwefeldampf verwenden. Das geht aus dem Diagramm hervor und läßt sich auch ohne Schwierigkeit rechnerisch begründen.

Wie die vorstehenden Ueberlegungen zeigen, kann man an Hand des Zustandsdiagramms aus dem Verlauf der Reaktionsbahnen, die sich aus den Gleichungen der verschiedenen Reaktionen berechnen lassen, eine Reihe wichtiger Schlüsse ziehen. Man darf aber nicht übersehen, daß verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein müssen, die bei allen vorausgehenden Berechnungen als erfüllt angesehen wurden.

Zunächst wurde stets angenommen, daß das Schwefelmolekül bei den Temperaturen, die für die Messungen in Frage kommen, zweiatomig sei. Hat das Schwefelmolekül eine andere Formel, so sind die Gleichungen teilweise anders zu formulieren. Die angestellten Berechnungen werden dadurch natürlich auch anders, sind aber im Prinzip in gleicher Art durchführbar, wenn man nur die Formel des Moleküls kennt. Schwieriger wird die Berechnung erst dann, wenn bei der Messungstemperatur verschiedene Polymere im Gleichgewicht stehen. Dann läßt sich das System nicht mehr so leicht übersehen.

Um mit Sicherheit behaupten zu können, daß die Dinge sich so abspielen, wie es angenommen wurde, müßte man auch über die Reaktionsgeschwindigkeit Genaueres wissen. Es ist sehr wohl denkbar, daß sich bei der Einwirkung von SO_2 auf CaO d o c h CaS bildet, das zwar nicht beständig ist und sofort zu $CaSO_4$ umgesetzt wird, daß aber die Bildung von CaS aus CaO schneller erfolgt, als die des $CaSO_4$ aus CaS. Das ist sehr gut möglich, weil die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration der verschwindenden Stoffe annähernd proportional ist. CaO ist in großer Menge vorhanden, CaS anfangs in kleiner, die CaO verbrauchende Reaktion könnte daher schneller verlaufen, als die CaS verbrauchende, sodaß die CaS-Menge zunähme. Sobald aber CaO und CaS gleichzeitig und mit verschiedener Geschwindigkeit mit SO_2 reagieren, läßt sich über den Weg, auf dem das System dem Gleichgewichtszustand zustrebt, nicht leicht etwas Genaues sagen.

Für die experimentelle Durchführbarkeit aller dieser Untersuchungen ist, wie schon mehrmals betont wurde, die wichtigste Voraussetzung eine in allen Teilen des Reaktionsraumes vollkommen gleichmäßige Temperatur. Sobald gar die Temperatur in einigen Teilen des mit Schwefeldampf erfüllten Raumes so tief liegt, daß der Schwefeldampf sich kondensieren kann, werden Aenderungen in der Konzentration des Schwefels in der Gasphase und damit Störungen des Gleichgewichtes zu erwarten sein. Diese letzte Voraussetzung war bei meinen experimentellen Untersuchungen nicht erfüllt. Daß trotzdem Gleichgewichte beobachtet werden konnten, liegt wohl darin begründet, daß der Schwefeldampf nur langsam durch das Schwefeldioxyd nach kühleren Stellen diffundiert, sodaß der Molenbruch des Schwefels des Gleichgewichtes wenigstens über dem Bodenkörper eine Weile erhalten bleibt. Die qualitative Seite der Beobachtungen bleibt dadurch natürlich unberührt. Auch lassen sich eine Reihe der Beobachtungen auf Grund der angestellten Ueberlegungen befriedigend erklären:

Das mehrmalige Stillstehen der Reaktion ist darauf zurückzuführen, daß das System bei einer Gleichgewichtskurve angenommen war. Im Einklang mit den theoretischen Erwägungen wurde beobachtet, daß der Stillstand nach jeder neuen Gaszugabe bei höheren Drucken erfolgte. Aus der Größe der bis dahin absorbierten Gasmenge erkennt man, daß noch freies CaO vorhanden ist, daß es sich also nur um Punkte der Kurve 1 handeln kann.

Auch die Tatsache, daß sich nach dem Abpumpen allen Gases das Gleichgewicht nicht wieder einstellte (siehe S. 12), findet jetzt, da man die Dinge übersieht, leicht eine Erklärung: Es wird dadurch nur bewiesen, daß das Gleichgewicht noch bivariant war. Denn wenn man dem bivarianten Gleichgewicht die Gasphase völlig entzieht, d. h. sowohl SO_2, wie auch den Schwefeldampf, findet natürlich keine Reaktion mehr statt.

Wie es bei der Einwirkung von SO_2 auf CaO zu einer Schwefelabscheidung kommt, so könnte auch bei der Verwendung von kohlensaurem an Stelle des gebrannten Kalkes Aehnliches stattfinden. Sollte das der Fall sein, so wäre diese Tatsache für den Geologen von großem Interesse. Man könnte aus dieser Beobachtung über die Entstehung des elementaren Schwefels in der Natur manchen Schluß ziehen; denn die Bedingungen für diese Reaktion wären stets ge-

geben, wenn SO_2-haltige Gase vulkanischen Ursprungs unter der Erdoberfläche, wo die Luft ausgeschlossen ist, mit Schichten von kohlensaurem Kalk in Berührung kommen. Vielleicht zeigt auch das $SrCO_3$ ähnliches Verhalten, sodaß auch in Strontianit-Vorkommen bei der Berührung mit heißem Schwefeldioxyd die Bildung von Strontiumsulfat und Schwefel möglich wäre. Wie schon erwähnt wurde, ist in Sizilien die Anwesenheit von Gips im Schwefel nichts Seltenes.

Die Möglichkeit, daß $CaCO_3$ sich hier wie CaO verhält, ist garnicht so unwahrscheinlich, hat man doch bereits vor langer Zeit bei der Herstellung von CaS aus CaO und Schwefel $CaCO_3$ mit Erfolg an Stelle des CaO verwenden können. Warum sollte dasselbe nicht bei der Bildung von $CaSO_4$ aus CaO und SO_2 möglich sein? Das Karbonat zerfällt beim Erhitzen zum Teil in CaO und CO_2. Schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ist die Zersetzung groß genug, um die Reaktion des freigewordenen CaO mit SO_2 zu ermöglichen. Falls die Konzentration des CaO im Gleichgewicht $CaO/CaSO_4$ kleiner ist als im Gleichgewicht $CaO/CaCO_3$, wird sich allmählich alles $CaCO_3$ in $CaSO_4$ überführen lassen. Leider ist die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen CaO und SO_2 in der Nähe des Gleichgewichtes so gering, daß man zur experimentellen Durchführung der Druckmessungen am besten höhere Temperaturen wählt, bei denen das $CaCO_3$ aber vollkommen in CaO und CO_2 zerfallen sein dürfte. Vielleicht eignet sich $SrCO_3$ besser, da erstens seine Zersetzungstemperatur höher liegt und man zweitens wegen der größeren Beständigkeit des $SrSO_4$ auch eine größere Affinität des SO_2 zum SrO erwarten darf.

2. Das univariante Gleichgewicht.

Die quantitative Erfassung des Systems Ca—S—O war aus den genannten Gründen bisher nur in sehr beschränktem Umfange möglich. Eine Reihe von Vorbedingungen sind in ihrer Notwendigkeit auch erst nach der Anstellung der hier beschriebenen Versuche erkannt worden, als die Ergebnisse der Versuche zu den Ueberlegungen geführt hatten, die auf den vorhergehenden Seiten wiedergegeben sind. Am leichtesten schien es möglich zu sein, die Lage des univarianten Gleichgewichtes zu bestimmen, da die verschiedenen Systeme stets zu ihm hinstreben und die innezuhal-

tenden Druckgrenzen ziemlich weit auseinanderliegen. Freilich konnte von der Bestimmung des Molenbruchs m im Punkte U keine Reide sein. Ich mußte mich darauf beschränken, den Gleichgewichtsdruck p_U zu ermitteln. Würde man auch m_U kennen und damit U eindeutig festlegen können, so hätte man das ganze System, das bisher nur schematisch wiedergegeben werden konnte, festgelegt. Denn U gehört zu allen drei Gleichgewichtskurven und muß die Kp-Gleichungen aller drei Gleichgewichte erfüllen. Man könnte also alle drei Massenwirkungskonstanten und damit alle drei Kurven berechnen.

Der Bestimmung von p_U wurde deshalb ein besonderer Versuch gewidmet, der im Folgenden besprochen werden soll.

Ausgegangen wurde diesmal von der anderen Seite des Gleichgewichtes, vom $CaSO_4$ und CaS. Das $CaSO_4$ wurde aus reinstem $CaCO_3$ durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Das so gewonnene Dihydrat wurde durch Glühen entwässert. Aus dem entwässerten Sulfat wurde durch Reduktion mit CO Schwefelkalzium hergestellt. Ueber ein mit $CaSO_4$ gefülltes Schiffchen, das sich in einem beiderseitig offenen Porzellanrohr befand, wurde ein Strom von CO langsam hinweggeführt und das Rohr dann auf 800—900° erhitzt. Das reduzierende Gas war durch Zersetzung von Ameisensäure mittels konz. Schwefelsäure gewonnen. Nach etwa 24-stündigem Ueberleiten durfte die Reduktion als vollendet angesehen werden. An der Gewichtsabnahme der eingefüllten Substanz konnte bestätigt werden, daß das Sulfid keinen Sauerstoff mehr enthielt. Kleine Mengen $CaSO_4$ im CaS hätten auf den Gang der Untersuchung natürlich keinen Einfluß ausgeübt, denn das Sulfid sollte ja mit $CaSO_4$ reagieren; nur um die Mengenverhältnisse genau zu kennen, legte ich Wert darauf, reines CaS zu bekommen. Die in dieser Weise hergestellten Ausgangsmaterialien wurden in derselben Apparatur, wie sie vorher benutzt worden war, im absoluten Vakuum erhitzt und der Druck des sich durch Reaktion der beiden Körper entwickelnden Gases gemessen. Die Vorbereitungen zu dem eigentlichen Versuch und die benutzten Geräte waren dieselben, wie bei dem vorher beschriebenen Versuch. Darüber braucht also nicht noch einmal berichtet zu werden.

Es sei nur betont, daß auch hier vor Beginn der Messungen der Bodenkörper einer Vorbehandlung bei einer

Temperatur, bei der noch keine SO_2-Entwicklung zu befürchten war, unterzogen wurde. Dadurch, daß dafür gesorgt wurde, daß in der Apparatur während dieses Vorerhitzens dauernd das höchste Vakuum bestand, wurde eine völlige Entfernung aller adsorbierten Gase aus dem Bodenkörper erreicht.

Der Einsatz betrug 0,14 g CaS und 0,9 g $CaSO_4$. $CaSO_4$ war in geringem Ueberschuß vorhanden; auf CaS berechnet, betrug der Ueberschuß etwa 12 Molprozente. Der Versuch nahm im ganzen etwa 37 Tage in Anspruch.

Nach Entfernung aller Fremdgase wurde die Temperatur langsam gesteigert und der Beginn der Gasentwicklung beobachtet. Diese setzte bei 800° ein. Bei 850° wurde mit dem Steigern der Temperatur innegehalten und die durch Aufhören der Druckzunahme erkennbare Einstellung des Gleichgewichtes beobachtet. Diese erfolgte jedoch so langsam, daß der völlige Stillstand nicht abgewartet werden konnte. Höchstens konnte man sich aus dem Steigungsmaß der Kurve, die das Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit veranschaulicht, eine angenäherte Vorstellung von der Zeit machen, die bis zum endgültigen Stillstand der Reaktion verstreichen würde. Zu diesem Zwecke wurde die Zunahme des Druckes nach jeder Temperatursteigerung beobachtet. Die Beobachtungen sind in der nächsten Tabelle (2) aufgezeichnet. Dann wurden die Messungen bei fallender Temperatur wiederholt, (vgl. Tabelle 3) d. h. das Abnehmen des Druckes verfolgt, nachdem die Temperatur von höheren Graden auf dieselbe Höhe, bei der vorher gemessen war, gesenkt worden war. Der gesuchte Wert mußte oberhalb des höchsten vorher bei dieser Temperatur beobachteten Druckwertes und unterhalb des tiefsten jetzt beobachteten liegen. So gelang es, jedes unerreichbare Gleichgewicht in Grenzen einzuschließen und wenigstens annähernd zu bestimmen. Tabelle 3 enthält die bei fallender Temperatur vorgenommenen Messungen.

Tabelle 2.

Temper.	Stunden	Druck in mm
850	0	11,5
	45	18
	$48^1/_2$	„
	$68^3/_4$	„
	$79^1/_4$	„

Tabelle 2 (Forts.)

Temper.	Stunden	Druck in mm
850	94	18,6
	103¼	19
	116½	„
	125½	20
	140½	„
	150¾	„
	165½	20,5
	213½	23
900	221½	27
	224½	„
	235½	28
	241¼	„
	248½	28,5
	261½	28
	271	29,5
	284¾	28
	294	29
	308½	27,5
	317	30
	333	30,5
	580¾	30
	390½	31
	405	29,5
950	411	36
	414½	42
	428½	40,5
	432½	43
	452½	43,5
	457	46
	477	45,5
	487¾	46,5
	500½	„
	548¾	45

Tabelle 3.

Temper.	Stunden	Druck in mm
900	0	45
	3	36,5
	4	„
	6¾	37

Tabelle 3 (Forts.)

Temper.	Stunden	Druck in mm
900	11¼	36,5
	24	36
	27	37
	34¼	34,5
	58½	37,5
	72¼	35
	82	37,4
	97	37
	144½	„
850	152½	36,5
	153¾	34,5
	156½	„
	168	32
	179	32,5
	192	32
	216	31

Aus der Geschwindigkeit der Druckzunahme, die man an Hand der Tabellen verfolgen kann, sieht man, daß bei keiner Temperatur, mit Ausnahme der höchsten, das Gleichgewicht erreicht war. Bei der höchsten Temperatur (950°) verläuft die Zeitdruckkurve so flach, daß ein weiteres Steigen nicht mehr zu erwarten war.

Der Grund dafür, daß einige Werte aus der Reihe der übrigen herausfallen, ist folgender: In der langen Zeit, die die Beobachtung in Anspruch nahm, war es unmöglich, die Zimmertemperatur immer konstant zu halten, und da der größte Teil des Gases sich außerhalb des Ofens befand, machte sich jede Aenderung der Zimmertemperatur in einer Druckänderung bemerkbar.

Die bei den verschiedenen Temperaturen erreichten Druckmaxima, resp. -Minima sind in Tabelle 4 noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 4.

Temperatur	Druckmax. b. steig. Tendenz	Druckmin. bei fallend. Tendenz	wahrscheinlichst. Wert
850	23	30,5	25
900	31,5	36,5	33.3
950	46,5	—	46.5

Würde man die Werte der letzten Spalte graphisch darstellen, so erhielte man die Projektion der Raumkurve, in der sich die drei Flächen schneiden, die die drei bivarianten Gleichgewichte darstellen, auf die p-T-Ebene $m = 0$. Inanbetracht dessen, daß sie durch Beobachtung der Drucke, die sich beim Erhitzen von CaS mit $CaSO_4$, also beim Ablauf der Reaktion $CaS + 3\ CaSO_4 \rightleftharpoons 4\ CaO + 4\ SO_2$ einstellten, gewonnen wurde, kann man sie auch als Tensionskurve dieser Gleichgewichtsreaktion ansprechen, die ja eine der Reaktionen ist, die sich nur längs der räumlichen Univarianzkurve abspielen können. Jedem Punkte der Kurve entspricht ein solches p-m-Diagramm, wie das auf S. 18, in dem dieser Punkt die Rolle des Punktes U spielt und durch seine Lage die der Bivarianzkurven bestimmt.

Die Einwirkung von SO_2 auf CaO wurde bei 900° vorgenommen. Dort kann p_U, wie der letzte Versuch zeigt, höchstens 36,5 mm betragen. Die Punkte der Kurve 1 müssen also noch tiefer liegen. Bei dem erwähnten mehrmaligen Stillstehen der Absorption kann es sich darum nicht um wirkliche Gleichgewichte gehandelt haben. Hätte sich damals ein Gleichgewicht eingestellt, so hätte sich das System nur an einem Punkte der Kurve 1 befinden können, weil, wie die Tabelle 1 angibt, noch nicht soviel SO_2 aufgenommen war, das alles CaO verbraucht sein mußte. Für Gleichgewichte der Kurve 1 lagen aber die bei diesen Haltepunkten beobachteten Drucke zu hoch. Man muß annehmen, daß hier die Reaktionsgeschwindigkeit so gering war, daß das Fortschreiten der Reaktion sich der Beobachtung entzog. Aber immerhin darf man aus der Tatsache, daß die Reaktionsverlangsamung bei ständig wachsenden Drucken erfolgte, schließen, daß auch ihr Stillstand bei immer höheren Drucken erfolgt wäre. Wie langsam sogar bei diesen hohen Temperaturen die Gleichgewichte erreicht werden, zeigt ja deutlich genug die Tabelle 2. Sie zeigt auch das Anwachsen der Geschwindigkeit mit steigender Temperatur.

Man sieht, daß erst noch höhere Temperaturen zur Untersuchung dieses Systems geeignet sind. Leider war es mit Rücksicht auf die Belastungsgrenze des benutzten elektrischen Ofens nicht möglich, die Temperatur weiter zu steigern. Für den Zweck, zu dem die Versuche begonnen wurden, für das Studium der Bleiröstprozesse, war es auch nicht notwendig, denn bei diesen Prozessen liegen, wie

die früheren Arbeiten Schencks und seiner Mitarbeiter gezeigt haben, die interessanten und besondere Untersuchungen fordernden Gebiete bei tieferen Temperaturen.

II. Reaktionen des Calciumoxyds mit den wichtigsten festen Phasen der Bleiröstgleichgewichte.

Neben der Reaktion des CaO mit dem einzigen an den Bleiröstgleichgewichten beteiligten Gase, mußte auch eine Einwirkung dieses Zuschlags auf die verschiedenen festen Stoffe, die bei der Röstung des Bleies auftreten, erwartet werden. Auch hierüber war es notwendig, sich aus der Literatur oder durch eigene Untersuchungen Kenntnis zu verschaffen, ehe mit Erfolg an die Lösung der Kernfrage geschritten werden konnte.

1. CaO und PbO.

Die einzige Reaktion, die zwischen diesen beiden Körpern in Frage kommt, ist die Bildung eines Plumbites. Zwar ist das Oxyd des zweiwertigen Bleies nicht in dem Maße zur Salzbildung mit Basen befähigt, wie das des vierwertigen, aber immerhin sind in wäßriger Lösung einige Plumbite bekannt. Auch eine als Calciumplumbit bezeichnete Verbindung ist verschiedentlich durch Auflösen von Bleiglätte in Kalkwasser hergestellt werden, doch hat man in keinem Falle mit Sicherheit die Formel eines derartigen Stoffes feststellen können. Karsten[7]) glaubt für die Formel $Ca[OPbOH]_2$ Anhaltspunkte zu haben. André[8]) formuliert das von ihm durch Kochen von PbO und $CaCl_2$ hergestellte Plumbit als $CaCl_2 \cdot CaO \cdot 2\,PbO \cdot 4\,H_2O$. In fester Form ist bisher noch kein Plumbit dargestellt worden. Ob es überhaupt eine Verbindung dieser Art gibt, kann man nicht sagen. Das Produkt, das beim Erhitzen des Calciumplumbates entsteht, wird stets als Gemisch von CaO und PbO angesprochen. Daß dabei ein Plumbit entstehen könnte, hat bisher niemand angenommen. Es besteht auch kein Grund, anzunehmen, daß das Plumbit etwa durch einfache

[7]) Abegg, Handb. d. anorg. Ch. III, 2, S. 680
[8]) Gmelin-Kraut, 7. Aufl. IV, 2, 591

Synthese von CaO und PbO hergestellt werden kann. Trotzdem erschien es zweckmäßig, durch eine besondere Untersuchung sich von dem Verhalten eines Gemisches von CaO und PbO bei höheren Temperaturen zu überzeugen.

Damit das Gemisch möglichst innig wurde, wurde eine wäßrige Lösung von Calciumnitrat mit einer Lösung von Bleinitrat gemischt, das Lösungsmittel verdampft und das Nitratgemisch geglüht. Leider schmilzt das $Ca(NO_3)_2$ schon vor seiner Zersetzung und bildet mit der übrigen Masse alsdann harte Krusten, die sich auch bei stärkstem Glühen nicht völlig zersetzen lassen und dann überhaupt nicht wieder aus dem Schmelztiegel zu entfernen sind. Auch das Versetzen der Nitratlösung mit Ammonoxalat und darauf folgendes Glühen der gefällten Oxalate hatte nicht den gewünschten Erfolg. Denn beim Glühen entstand stets mehr oder weniger metallisches Blei wahrscheinlich dadurch, daß das Kohlenmonoxyd, welches aus dem Calciumoxalat entwich, auf das PbO, das schon bei tieferen Temperaturen gebildet wurde, als das CaO, reduzierend wirkte. Das metallische Blei schmolz zusammen und die innige Mischung kam nicht zustande. Schließlich blieb nichts anderes übrig, als die beiden Stoffe mechanisch zu mischen.

Eine zweite Schwierigkeit bestand in der Auswahl des geeigneten Materials für das Gefäß, in dem das Erhitzen vor sich gehen sollte. Alle kieselsäurehaltigen Materialien schieden von vornherein aus. Auch ein Gefäß aus reinem Al_2O_3 bewährte sich nicht. Nach der ersten Benutzung hatte sich die Innenseite des Gefäßes völlig verändert und eine eigenartige Färbung angenommen. Auch die darin geglühte Substanz hatte die Farbe gewechselt. Das Aluminiumoxyd hatte also mit dem Inhalt reagiert. Vielleicht hatte sich ein Bleispinell $PbO \cdot Al_2O_3$ gebildet. Es wurde zu Silberröhrchen gegriffen, aber in dem hohen Vakuum, dem es bei einer Temperatur von 800—850°, die doch noch weit unter dem Schmelzpunkt liegt, ausgesetzt wurde, war das Silber schon so flüchtig, daß die Substanz nach dem Erhitzen vollkommen mit Silberkriställchen durchsetzt und das zunächst liegende Ende des Füllstabes mit prachtvollen Kristallen aus PbO und Silber besetzt war, die alle Farbtöne von rotbraun bis goldgelb zeigten. Am besten waren Aloskaschiffchen zu gebrauchen, obwohl sie Kieselsäure enthalten, aber eine Reaktion mit dem Schiffcheninhalt ist nie bemerkt worden. Vielleicht ist die Kieselsäure chemisch gebunden und ist nicht mehr so reaktionsfähig. Nach

ihrem Prozentgehalt an Kieselsäure und Aluminium könnte die Aloskamasse aus Mullit ($3\ Al_2O_3\ .\ 2\ SiO_2$) bestehen.

Die Frage nach der Existenz eines Plumbites konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden, doch ist die Beständigkeit einer solchen Verbindung bei den fraglichen Temperaturen (um 800°) kaum sehr groß, da das Bleioxyd dort, auch in seinen Gemischen mit CaO schon sehr flüchtig ist. In den Fällen, in denen nach dem Glühen des CaO-PbO-Gemisches das Rohr zerschlagen werden mußte, weil das Schiffchen nicht mehr herauszubekommen war, wurde stets an der Stelle des Porzellanrohres, an der das Schiffchen gelegen hatte, ein Beschlag von PbO bemerkt, der auch das Anhaften des Schiffchens an der Wandung verursacht hatte.

Mit diesen Erfahrungen stimmen die Beobachtungen von Doeltz und Graumann[9]) überein. Diese stellten fest, daß PbO bei großer Oberfläche schon unterhalb seines Schmelzpunktes sehr flüchtig ist. Aus einem 17 mm langen, 8 mm breiten und 5 mm hohen Schiffchen verflüchtigte sich innerhalb einer Stunde bei 800° bereits 0,18—0,23 % der ganzen Bleioxydmenge, bei 850° 1,8—2,7 % und bei 900° sogar 4,2—6,1% in derselben Zeit. Die Zeiträume, während deren das Bleioxyd bei meinen Versuchen bei so hoher Temperatur verweilen mußte, waren viel länger. Eine Verflüchtigung von PbO darf darum nicht wundernehmen. Trotzdem darf man von der beobachteten hohen Flüchtigkeit nicht auf einen unerwartet hohen Dampfdruck des Bleioxyds bei diesen Temperaturen schließen. Es ist immer noch die Möglichkeit offen, daß bei den Versuchen der beiden Forscher sich Kieselsäure in der Nähe des Schiffchens befunden hat, vielleicht in dem Material, aus dem das benutzte Reaktionsrohr gefertigt war. Diese hätte dann natürlich die geringste Menge PbO absorbiert, was neues Verdampfen von PbO zur Folge haben mußte, auch wenn der Dampfdruck dieses Körpers nicht sehr groß ist. Jedenfalls lehren die Versuche von Doeltz und Graumann, daß bei 800° mit der Flüchtigkeit des Bleioxyds gerechnet werden muß.

2. CaO und PbS.

Ueber die Umsetzung von CaO mit PbS wurden von Weiller[10]) Versuche angestellt. Er tritt für die Möglichkeit

[9]) Metallurgie 3 (1906), 406
[10]) Chem. Ztg. 32 (1908) S. 342

einer Umsetzung im Sinne der Gleichung: CaO + PbS = PbO + CaS ein, übersieht aber auch nicht, daß für eine Reaktion im umgekehrten Sinne große Wahrscheinlichkeit besteht, sodaß auch hier mit der Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes dieser vier Stoffe gerechnet werden muß, der, wie er aus der berechneten Wärmetönung schließen zu dürfen glaubt, bei der Formulierung, wie sie hier gegeben worden ist, stark nach der linken Seite verschoben ist. Wenn man dieses Gleichgewicht stört, etwa durch Wegnehmen von PbO, muß es, so folgert er ganz richtig, möglich sein, den Reaktionsverlauf von links nach rechts zu erzwingen. Diese Annahme vermag er durch das Experiment zu stützen. Er erhitzt PbS und CaO und untersucht das erhaltene Produkt. Die CaS-Bildung ist so gering, daß es ihm nicht gelingt, die Anwesenheit dieses Stoffes nachzuweisen. Allerdings ist die von ihm zum Nachweis benutzte Methode, — er setzte den Schwefel mittels Kohlensäure als H_2S in Freiheit — die bei der Zusammensetzung des Untersuchungsobjektes nach seiner Angabe die einzig mögliche ist, nicht dazu geeignet, kleine Mengen des Sulfides zu finden, wie er selbst anerkennt. Anders wird das Ergebnis, wenn er dem Gemisch von PbS und CaO Zuckerkohle zusetzt und in der gleichen Weise erhitzt. Der Kohlenstoff sorgt für die notwendige Wegnahme des Bleioxyds, indem er dieses zu Blei reduziert. Die Analyse des erhaltenen Körpers zeigte bei dieser Versuchsanordnung das Vorhandensein erheblicher Mengen CaS und metallischen Bleies.

Gegen diese Weillersche Ansicht wendet sich Richter[11]). Er ist der Meinung, daß die Reaktion CaO + PbS = PbO + CaS gerade im umgekehrten Sinne verläuft. Auch er beruft sich auf das Experiment. Er hat nämlich durch Erhitzen von PbO und CaS auf einem umgestülpten Porzellantiegeldeckel (also sicherlich nicht bei sehr hoher Temperatur) eine fast völlige Umsetzung zu CaO und PbS erreicht. Ja, es gelang ihm sogar, diese Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur durchzuführen, wenn er das Gemisch von CaS und PbO einige Tage stehen ließ. Diesen Befund hält er für nicht vereinbar mit der Weillerschen Auffassung. In Wirklichkeit enthalten seine Versuche nichts, was den Beobachtungen von Weiller widerspräche. Dieser kommt mit der Ansicht, daß hier eine Gleichgewichtsreaktion vorläge, sicher der Wirklichkeit näher. Er gibt

[11]) Chem. Ztg. 32 (1908) S. 632

ja selbst zu, daß das Gleichgewicht in den am leichtesten zugänglichen Temperaturgebieten wahrscheinlich stark nach der Seite des PbS verschoben sei. Das schließt aber garnicht die Möglichkeit aus, die Reaktion so zu leiten, wie Weiller es getan hat. Außerdem bietet die Kenntnis der Lage des Gleichgewichtes bei den von Richter angewandten Temperaturen noch nicht den mindesten Anhalt für eine Beurteilung der Verhältnisse, wie sie bei höheren Temperaturen liegen. Es ist garnicht ausgeschlossen, darauf weist auch Weiller hin, daß bei höheren Temperaturen die andere Seite der Gleichung begünstigt wird.

3. CaO und $PbSO_4$.

Ist beim Rösten des Bleisulfids CaO zugegen, so muß auch mit einer Umsetzung dieses Zuschlags mit dem entstehenden Bleisulfat gerechnet werden. Tandler[12]) ist sogar der Meinung, daß speziell auf der Reaktion $CaO + PbSO_4 \rightleftharpoons CaSO_4 + PbO$ die günstige Wirkung des Kalkzusatzes beim Huntington-Heberlein-Verfahren beruhe und daß in diesem Punkte alle anderen Vorgänge nur von untergeordneter Bedeutung seien. Die angeführte Gleichung ist nach seiner Ansicht umkehrbar und führt zu einem Gleichgewicht zwischen den vier daran beteiligten Stoffen. Auf dieses läßt sich das Massenwirkungsgesetz anwenden. Die Größe der Massenwirkungskonstante bestimmt, so meint Tandler, den Einfluß des Calciumoxyds auf die Bleiröstgleichgewichte. Seine Ausführungen sind leider nur theoretischer Art. Der Beweis der Umkehrbarkeit muß aber experimentell erbracht werden. Wenn darum auch die Voraussetzungen, die er macht, erst des exakten Beweises bedürfen, so ist doch seine Schlußfolgerung zweifellos richtig.

Daß die Reaktion von links nach rechts verläuft, ist vor nicht langer Zeit von Tammann[13]) bewiesen worden. Er beobachtete, daß CaO und $PbSO_4$ sich mit beträchtlicher Geschwindigkeit umsetzen. Zwischen 500 und 700° waren nach 300 Sekunden bereits 92,1% der Ausgangsmengen in $CaSO_4$ und PbO übergegangen.

Diese Beziehungen zwischen CaO und $PbSO_4$ sind zweifellos von großem Einfluß auf die in dieser Arbeit angeschnittene Frage. Ob dieser Einfluß den der Affinität zwi-

[12]) Chem.-Ztg. 32 (1908) 437

[13]) Zeitschr. f. anorg. Ch. Bd. 149, S. 47

schen CaO und SO_2 allerdings überwiegt, muß noch dahingestellt bleiben. Wenn Tandler gerade der Reaktion $CaO + PbSO_4 = CaSO_4 + PbO$ so enorme Wichtigkeit zuschreibt, so tut er es, wie aus seinen Ausführungen hervorgeht, nur im Hinblick auf andere mögliche Reaktionen, die von anderen Forschern zur Erklärung des Kalkeinflusses herangezogen worden sind, an die Beteiligung des Schwefeldioxyds an diesen Vorgängen denkt er offenbar nicht.

Ueberhaupt erscheint es auf den ersten Blick merkwürdig, daß bei dem doch nicht mehr so geringen Alter des Huntington-Heberlein-Verfahrens noch niemand von allen, die das Wesen dieses wichtigen Prozesses zu erklären versuchten, auf den Gedanken kam, die Möglichkeit einer Reaktion des Schwefeldioxyds mit dem Kalk in den Kreis seiner Betrachtungen zu ziehen, aber man darf nicht vergessen, daß der Einfluß der SO_2-Tensionen auf die Bildung der verschiedenen Bodenkörper erst nach dem Erscheinen der Schenckschen Arbeiten in seiner Größe gewürdigt wurde. Da man diese Zusammenhänge vorher nicht kannte, konnte man auch ihre Beeinflußbarkeit durch zugesetzten Kalk nicht ahnen. Daß diese nicht gering sein kann, läßt sich jedoch jetzt, da man auf den Schenckschen Untersuchungen fußen kann und das Verhalten des Calciumoxyds gegenüber dem Schwefeldioxyd und den anderen Stoffen, denen man bei den Bleisulfidröstprozessen begegnet, kennen gelernt hat, mit Sicherheit voraussagen. Wie sich der Einfluß des Kalkes allerdings im einzelnen bemerkbar macht, konnten nur besondere Versuche zeigen. Ihrer Beschreibung ist der folgende Teil der Arbeit gewidmet, der damit das Hauptproblem, das in der Ueberschrift zu der ganzen Arbeit formuliert ist, aufrollt.

III. Das Hauptproblem.

Aus dem Vorangehenden läßt sich unzweideutig erkennen, daß man es mit recht verwickelten und unübersichtlichen Verhältnissen zu tun bekommt, sobald alle die Vorgänge, die vorher einzeln beobachtet und erörtert werden konnten, gleichzeitig auftreten können und daß es keine leichte Aufgabe ist, alle diese Möglichkeiten zu einem geschlossenen System zu vereinigen. Die Lösung dieser Aufgabe in Angriff zu nehmen, ist erst möglich, wenn eine

Fülle von Beobachtungsmaterial gesammelt ist. Solches zu bekommen, war der Zweck der folgenden Versuche, die allerdings erst als ein Anfang einer längeren Reihe von noch notwendigen Experimenten anzusehen sind. Aus dem Berichte über diese Versuche wird man entnehmen, wie langwierig und zeitraubend das ganze Arbeiten mit diesen Dingen ist, da die verschiedenen möglichen Umsetzungen mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen und, weil sie teilweise von Stoffen, die sich erst während der Reaktion bilden, hervorgerufen werden, auch ungleichmäßig einsetzen, sodaß es oft unglaublich lange dauert, bis das ganze Gemisch zur Ruhe kommt. Sodann habe ich versucht, die Beobachtungen mit Hilfe der im vorstehenden Teil der Arbeit gewonnenen Ergebnisse zu deuten, soweit es ohne die noch fehlenden Erkenntnisse möglich war.

Bei der Ueberlegung, auf welchem Wege man am zweckmäßigsten in das unbekannte Gebiet eindringen könne, schien es das Gegebene zu sein, zunächst dieselben Versuche nach Zusatz von CaO anzustellen, die vorher bei der Durcharbeitung des reinen Systems Pb—S—O vorgenommen waren. Dazu diente die Apparatur ,die auf den Seiten 9 und 10 beschrieben worden ist.

Die Ausgangsstoffe, die zur Herstellung der Bodenkörper benutzt wurden, waren PbO, $PbSO_4$, PbS, CaO. Das verwendete Bleioxyd war ein Merckscher Präparat (pro analysi), vollkommen reines Bleisulfat war noch von früheren Arbeiten her vorhanden. Bleisulfid mußte allerdings in der notwendigen Reinheit erst hergestellt werden. Dazu eignete sich vorzüglich das von Schenck und Albers[14]) angegebene Verfahren: Die Reinigung des PbS durch Destillation. Nach den Messungen dieser Forscher beträgt der Dampfdruck des PbS bei 980° 12,9 mm. Bei dieser Temperatur ist die Flüchtigkeit des Sulfids also schon so groß, das es sich bequem destillieren lassen muß. Das geschah in folgender Weise: In ein einseitig geschlossenes Porzellanrohr wurde ein mit dem rohen PbS gefülltes Schiffchen bis ans Ende hineingeschoben, vor das Schiffchen wurde ein Porzellanstab in das Rohr gelegt. Auf die Oeffnung wurde mittels eines durch Vakuumkitt völlig luftdicht gemachten Schliffes ein Quecksilberhahn gesetzt, der nach dem Evakuieren des Rohres verschlossen wurde. Das evakuierte Rohr wurde im Ubbelohdeofen auf 950—1000°

[14]) Zeitschr. f. anorg. Ch. Bd. 105 (1919) S. 162

erhitzt. Als nach Beendigung des Erhitzens das Rohr geöffnet wurde, hatte sich auf dem vorgelegten Stab das Destillat in Form von teilweise sehr schön ausgebildeten Kristallen niedergeschlagen, die sich ohne Mühe ablösen und pulverisieren ließen. Das CaO wurde, wie bei den früheren Versuchen, durch Zersetzen von reinem Calciumkarbonat hergestellt. Leider konnte diese Zersetzung nicht nach dem Einfüllen des Bodenkörpers vor sich gehen, wie bei den Versuchen ohne Blei, da die im reinen System aufgenommenen Tensionskurven teilweise oberhalb der Zersetzungskurve des $CaCO_3$ verlaufen und im übrigen ihr so nahe kommen, daß die CO_2-Abspaltung nicht ohne erhebliche Verluste an SO_2 abgegangen wäre. Der kohlensaure Kalk mußte deshalb v o r den Versuchen gebrannt werden, wurde dann möglichst schnell mit den Bleipräparaten gemischt und in das Schiffchen gefüllt, das zur Aufnahme des Bodenkörpers bestimmt war. Dieses wurde dann sofort eingebaut oder, falls das nicht möglich war, über Natronkalk in einer von CO_2 und Wasserdampf freien Atmosphäre aufbewahrt.

1. Die Umsetzung von PbO mit PbS bei Anwesenheit von CaO.

Für ein Studium des CaO-Einflusses waren die Reaktionen, deren SO_2-Tensionen verhältnismäßig hohe Werte erreichen, besonders geeignet. Das sind die folgenden fünf:

a) $7\ PbSO_4 + PbS \rightleftharpoons 4\ (PbSO_4 . PbO) + 4\ SO_2$
b) $10\ (PbSO_4 . PbO) + PbS \rightleftharpoons 7\ (PbSO_4 . 2\,PbO) + 4\,SO_2$
c) $13\ (PbSO_4 . 2\,PbO) + PbS \rightleftharpoons 10\ (PbSO_4 . 3\,PbO) + 4\,SO_2$
d) $3\ (PbSO_4 . 3\,PbO) + PbS \rightleftharpoons 13\ PbO + 4\ SO_2$
e) $2\ PbO + PbS \rightleftharpoons 3\ Pb + SO_2$

Von diesen wurde zunächst die letzte Reaktion experimentell untersucht.

PbS und PbO wurden in dem Verhältnis, wie sie in Gleichung e) miteinander reagieren, gemischt und dann mit einer ebenfalls abgewogenen Menge Kalk sorgfältig verrührt. Der Kalk war in großem Ueberschuß vorhanden. Das Verhältnis der tatsächlich angewandten Menge zu der, die zur Bindung der im Höchstfall gewinnbaren SO_2-Menge erforderlich gewesen wäre, betrug 2,4, wie man den fol-

genden Angaben entnehmen kann. Es wurden für den Versuch angewendet:

1,0 g PbO 0,5 g PbS 0,3 g CaO.

Nach dem Einbau des Reaktionsrohres mit dem Schiffchen, das den Bodenkörper enthielt, wurde evakuiert und unter Beachtung der bei den früheren Versuchen erwähnten Vorsichtsmaßregeln mit dem Erhitzen begonnen. Die Temperatur wurde nicht kontinuierlich gesteigert, sondern in Sprüngen von 20—30°. Bei jeder Temperatur wurde so lange verweilt, bis mit Sicherheit entschieden werden konnte, ob sich bereits SO_2 aus dem Bodenkörper entwickelt hatte oder nicht. Oberhalb 500° begann die Gasentwicklung. Von diesem Augenblick an wurde die Temperatur erst dann erhöht, wenn der allmählich zunehmende Druck seinen Höhepunkt erreicht hatte und dort stehen blieb, wenn also der Gleichgewichtsdruck erreicht war.

Die Gleichgewichtsdrucke, die bei den einzelnen Temperaturen gemessen worden sind, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 5.

Temperatur	Druck in mm
584	4,5
625	10,5
642	13,5
662	17,5
681	25
702	36,5
722	52
742	71
762	93
782	117,5
802	132
822	133
842	134,5

Zwischen 780 und 800° hört die Gasentwicklung auf. Die weitere Druckzunahme ist offenbar nur durch Wärmeausdehnung bedingt. Der Bodenkörper war also bei dieser Temperatur, soweit es möglich war, vollkommen zersetzt. Was er an Gas abzugeben vermochte, hatte er abgegeben. Das wurde bestätigt, als sich nach dem Abpumpen allen

Gases nur noch eine ganz minimale Gasmenge nachentwickelte. Das Volumen der abgepumpten Menge wurde im Meßraum festgestellt. Es betrug, auf Normalbedingungen reduziert, 6,2 ccm. Nach der Menge des eingefüllten Bleioxyds hätten sich etwa 45 ccm SO_2 entwickeln müssen. Daraus folgt, daß das Calciumoxyd, wie nach den Versuchen mit CaO und SO_2 erwartet werden muß, das Gas weitgehend absorbiert hatte.

Als nach beendetem Versuch das Porzellanrohr geöffnet wurde, war zu sehen, daß das PbS zum Teil aus dem Schiffchen herausdestilliert und dadurch der Reaktion entzogen war. Im Bodenkörper ließ sich kein metallisches Blei erkennen, was natürlich noch nicht als Beweis für sein Nichtvorhandensein gelten konnte. Groß konnte aber die Menge des entstandenen Bleies nicht sein. Bei der Absorption von SO_2 mußte $CaSO_4$ entstanden sein. Die Analyse ließ unzweideutig erkennen, daß der Bodenkörper auch tatsächlich Sulfat enthielt.

Zur Entscheidung der Frage: Bildet sich unter den vorliegenden Verhältnissen metallisches Blei oder nicht?, wurde der Versuch wiederholt. Damit die durch Destillation von Bleisulfid auftretenden Verluste möglichst gering waren, wurden zwei Maßnahmen getroffen, die nur möglich waren, weil keine Drucke beobachtet zu werden brauchten und es allein darauf ankam, die Bodenkörperfrage zu entscheiden: Erstens wurde der Versuch in möglichst kurzer Zeit durchgeführt, weil die Verluste natürlich umso größer sind, je länger der Versuch dauert, zweitens wurde er in einer Stickstoffatmosphäre bei gewöhnlichem Druck vorgenommen. Zwar kann durch eine solche Maßnahme der Dampfdruck des Sulfids nicht herabgesetzt werden, aber die Verdampfungsgeschwindigkeit. Denn im Vakuum kann der Bleisulfiddampf sofort den ganzen verfügbaren Raum erfüllen, sich an den kälteren Stellen niederschlagen und die Verdampfung neuen Sulfids möglich machen. Ist der Raum aber mit einem Fremdgas angefüllt, so muß der Bleisulfiddampf, um zu kälteren Stellen zu gelangen, durch dieses hindurchdiffundieren, wozu er sicherlich mehr Zeit braucht. Damit bei den trotzdem nicht ganz vermeidbaren Verlusten kein Mangel an PbS eintreten sollte, wurde eine größere Menge eingefüllt, als zur Reduktion des PbO nötig war. CaO wurde in noch größerem Ueberschuß zugesetzt, als beim ersten Male. Die eingefüllten Mengen waren folgende:

1,1 g PbO, 0,7 g PbS, 0,85 g CaO.

Das Verhältnis der CaO-Menge zur theoretisch erforderlichen betrug dieses Mal 6,1. Der Versuch dauerte nur drei Tage, beim ersten Male hatte er 37 Tage gedauert.

Die Untersuchung des Bodenkörpers nach dem Versuch hatte folgendes Ergebnis:

Als erstes mußte festgestellt werden, daß sich ein großer Teil der Substanz noch garnicht umgesetzt hatte. Sodann waren aber eine Reihe von Kügelchen metallischen Bleis zu erkennen, größtenteils von sehr kleinen Dimensionen, allerdings auch eins von der Größe eines Schrotkorns, das die für das Metall typische Duktilität zeigte. CaS ließ sich nicht nachweisen, weder durch Auftreten von Schwefelwasserstoff beim Behandeln der Substanz mit Säure, noch mittels der Heparprobe. Sulfat war jedoch auch in diesem Produkt in erheblicher Menge vorhanden, eine SO_2-Absorption durch den Kalk hatte also auch jetzt wieder stattgefunden.

Aus den genannten Beobachtungen läßt sich folgendes schließen:

Der Kalk muß das Schwefeldioxyd, das bei der Reaktion von PbS mit PbO nach Gleichung e) entstand, fast völlig gebunden haben. Das folgt aus der Messung des entwickelten Gases und aus dem Analysenbefund. Es stimmt auch mit dem Verhalten des CaO und SO_2, wie es bei Abwesenheit anderer Stoffe beobachtet worden ist, überein. Erstaunlich erschien nur die Tatsache, daß nicht alles Gas verschluckt worden ist, sondern noch Drucke bis zu 130 mm beobachtet wurden. Ein Vergleich der aufgenommenen Tensionswerte mit den Zersetzungsdrucken des $CaCO_3$ zeigt, daß zwischen beiden bei gleicher Temperatur nur eine sehr kleine Differenz besteht. Man geht darum kaum fehl, wenn man annimmt, daß das entwickelte Gas zum größten Teil aus CO_2 bestanden hat, das von dem gebrannten Kalk während der beim Mischen der Ausgangsstoffe und Einführen in die Apparatur unvermeidbaren Berührung mit der Atmosphäre aufgenommen worden ist. Um das durch Gleichung e) bezeichnete Gleichgewicht kann es sich auf keinen Fall handeln. Dafür liegen die beobachteten Werte zu weit von den zum Gleichgewicht e) gehörenden, wie sie von Schenck und Borkenstein[15]) festgelegt worden sind, entfernt.

[15]) Zeitschr. f. anorg. Ch. Bd. 142 (1925) S. 151

Die Absorption von SO_2 wird sich nach der Gleichung: $4\ CaO + 6\ SO_2 = 4\ CaSO_4 + S_2$ vollzogen haben. Das ist nach dem Analysenbefund (große Menge Sulfat, aber kein CaS) anzunehmen und steht auch in bestem Einklang mit den Beobachtungen im System Ca—S—O. Denn zur Erreichung des Univarianzpunktes, bei welchem auch andere, vor allem CaS bildende Reaktionen stattfinden konnten, war doch die verfügbare Schwefeldioxydmenge zu gering. Daraus folgt nun weiter, daß die Absorption keine vollständige sein konnte, sondern spätestens beim Erreichen eines zur Bivarianzfläche 1 gehörenden Punktes haltmachen mußte. Zwar werden bei den Temperaturen, bei denen sich dieser Versuch abspielte, die Gleichgewichtsdrucke der genannten Bivarianzfläche noch sehr tief liegen, aber es braucht ja garnicht angenommen zu werden, daß diese Fläche überhaupt erreicht wurde. Man denke nur an die Erfahrungen, die bei dem im I. Teil der Arbeit geschilderten Versuch gemacht wurden. Dort wurde doch beobachtet, wie die Absorption zuletzt so langsam vor sich ging, daß ein Gleichgewicht vorgetäuscht wurde. Erst spätere Messungen ergaben, daß es sich nicht um einen stationären Zustand gehandelt haben konnte. So kann auch bei diesem Versuch noch SO_2 in der Gasphase gewesen sein. Die von mir beobachteten Drucke würden sich dann aus dem Partialdruck des CO_2, und dem des SO_2 zusammensetzen.

Dieser Versuch zeigt also, daß von einem Gleichgewicht zwischen Blei und Bleioxyd nicht mehr die Rede sein kann, wenn eine hinreichende Menge CaO zugegen ist. Das einzige Gleichgewicht, das sich ausbilden kann, ist das zwischen CaO und $CaSO_4$. Beim Fehlen des Kalks verhinderte gerade das Zustandekommen eines Gleichgewichtes bei der Reaktion $2\ PbO + PbS \rightleftharpoons 3\ Pb + SO_2$ eine völlige Reduktion des Bleioxyds und beeinträchtigte so die Ausbeute an Metall. Der Kalk nimmt jedoch dauernd SO_2 auf, stört so das Gleichgewicht und macht es möglich, daß die Reaktion im Sinne der Gleichung e) zu Ende verläuft.

Allerdings macht er aus dem SO_2 elementaren Schwefel frei, der sich mit dem Blei zu PbS verbindet und so einen Verlust an Metall bewirkt. Es kann sich aber immer nur ein Atom Schwefel bilden, wenn vorher 9 Atome Blei entstanden sind, wie die beiden folgenden Gleichungen zeigen:

$$6\ PbO + 3\ PbS = 3\ SO_2 + 9\ Pb$$
$$3\ SO_2 + 2\ CaO = 2\ CaSO_4 + S.$$

Dabei ist natürlich Voraussetzung, daß PbS und CaO im Ueberschuß vorhanden sind. Der Verlust an Blei ist also nicht sehr groß und kann dafür, daß nach dem ersten Versuch kein metallisches Blei entdeckt wurde, nicht als Erklärung herangezogen werden. Der Grund ist eher darin zu sehen, daß beim ersten Male weniger PbO reagiert hatte, als beim zweiten Male, weil die nötige Sulfidmenge sich durch die Destillation teilweise der Reaktion entzogen hatte und daß sich die kleinere Menge entstandenen Metalles während der langen Versuche im Bodenkörper fein verteilt hatte.

Diese Umsetzungen erschöpfen noch nicht die Möglichkeiten, mit denen bei einem Versuch dieser Art gerechnet werden muß, aber sie reichen zur Erklärung der Beobachtungen aus. Noch unübersichtlicher werden die Verhältnisse, wenn man $PbSO_4$ mit PbS und CaO erhitzt, wie es in den folgenden Versuchen geschehen ist.

2. Die Reaktion zwischen $PbSO_4$ und PbS bei Gegenwart von CaO.

Bei dem ersten Versuch, in die verwickelten Beziehungen der verschiedenen Phasen einzudringen, wurde die Beobachtung univarianter Gleichgewichte durch die Anwesenheit erheblicher Mengen CO_2 vereitelt. Nachdem bei verschiedenen Temperaturen Gleichgewichtsmessungen vorgenommen waren, die natürlich vollkommen wertlos wurden, sobald der genannte Fehler erkannt war, wurde ein „isothermer Abbau" des Bodenkörpers vorgenommen, wie er in der schon zitierten Arbeit von Schenck und Borkenstein beschrieben ist. Dabei ereignete sich ein eigenartiger Zufall, dessen Eintreten der Grund dafür ist, daß der erwähnte Fehler so lange verborgen bleiben konnte: Die gesamte Gasmenge, die es gelang, dem Bodenkörper zu entziehen, stimmte zufällig fast genau mit der überein, die dann hätte entnommen werden können, wenn der beigemengte Kalk sich bei dem Versuch vollkommen passiv verhalten hätte.

Der Einsatz betrug:

1,0 g $PbSO_4$ 1,6 g PbS 0,9 g CaO.

Bleisulfid war in großem Ueberschuß vorhanden; das war nach den früheren Erfahrungen zweckmäßig. Es wäre, wenn keine Verluste durch Verflüchtigung eintraten, genug gewesen, um den Abbau von genau der doppelten Menge $PbSO_4$ bis zu metallischem Blei zu ermöglichen. Zur Ab-

sorption nach Gleichung I des aus dem 1 g $PbSO_4$ gewinnbaren SO_2 hätten rund 40 % der vorhandenen CaO-Menge genügt. Diese SO_2-Menge mußte theoretisch 143,9 ccm (reduziertes Volumen) betragen. Die bei dem isothermen Abbau tatsächlich erhaltene Gasmenge betrug 143,3 ccm. Die zufällige Uebereinstimmung dieser beiden Zahlen mußte den Glauben erwecken, das Gas habe tatsächlich aus reinem SO_2 bestanden und der Kalk habe seltsamerweise nichts absorbiert.

Der Irrtum wurde erkannt, als nach dem Versuch eine Analyse des Bodenkörpers vorgenommen wurde. Beim Lösen dieser Substanz in verdünnter Säure entwickelte sich Schwefelwasserstoff, ein Zeichen für die Anwesenheit von CaS, das nach den Befunden des isothermen Abbaues überraschen mußte. Zu einer quantitativen Bestimmung des Schwefelcalciums war es nun leider zu spät. Dafür wurde wenigstens der Gehalt an $CaSO_4$ bestimmt. Dieser war recht erheblich und bewies unwiderleglich, daß die Ansicht von dem passiven Verhalten des Kalkes irrig war. Ob die $CaSO_4$-Bildung durch Umsetzung des CaO mit $PbSO_4$ oder durch Absorption von SO_2 zustandegekommen war, ließ sich natürlich nicht mehr entscheiden. Wahrscheinlich hatten beide Reaktionen stattgefunden. Selbst wenn das Calciumsulfat nur auf die zuletzt genannte Art entstanden wäre, kann doch nicht die vom CaO aufgenommene SO_2-Menge errechnet werden, da das CaS nicht quantitativ bestimmt worden ist. Dessen Menge müßte aber bekannt sein, weil die Absorption des SO_2, wie im I. Teil der Arbeit gezeigt ist, sobald der Univarianzpunkt im System Ca—S—O erreicht wird, nach den beiden Gleichungen 1 u. I erfolgt. (s. S. 16). Daß der Univarianzpunkt wirklich erreicht worden ist, geht aus der Anwesenheit von CaS hervor. Daß eine Entstehung so großer Mengen $CaSO_4$ überhaupt möglich war — der Analysenbefund gab 2,2 Millimol — ist nur zu verstehen, wenn man annimmt, daß der größte Teil des entnommenen Gases aus CO_2 bestanden hat.

Da es nicht anzunehmen ist, daß der gebrannte Kalk während der kurzen Zeit, in der er mit der atmosphärischen Luft in Berührung gestanden hat, so viel CO_2 aufgenommen hat, gibt es nur die Erklärung, daß das Ausgangsmaterial trotz langen Glühens im elektrischen Tiegelofen nicht völlig zersetzt gewesen ist. Mit dieser Möglichkeit war vorher nicht gerechnet worden, weil der CO_2-Druck

des $CaCO_3$ bei der Temperatur von 900°, die im Tiegelofen sicherlich überschritten war, bereits eine Atmosphäre beträgt und der CO_2-Druck der Luft nur ca. 0,3 mm ausmacht. Daß sich trotzdem das Karbonat nicht völlig zersetzte, ist vielleicht dadurch zu erklären, daß das schwere CO_2 aus der Substanz nicht so schnell entweichen konnte, da es besonders in den unteren Schichten den Druck der ganzen darüber liegenden Masse zu überwinden hatte, und auf diese Weise ein CO_2-Druck zustandekam, der höher war, als der Zersetzungsdruck.

Bei dem nächsten Versuch wurde der erörterte Fehler ausgeschaltet. Das Calciumoxyd, das zur Verwendung kam, wurde im Vakuum zersetzt, und zwar in derselben Apparatur, die später für den eigentlichen Versuch benutzt wurde. Das CO_2, das beim Erhitzen des Karbonates auf 850—900° frei wurde, wurde sofort abgepumpt, damit dauernd ein hohes Vakuum erhalten blieb. Bei dieser Versuchsanordnung konnte an dem Manometer jede neue Gasentwicklung bemerkt und so die Vollständigkeit der Zersetzung kontrolliert werden. Nach beendeter Zersetzung ließ ich den geglühten Kalk im Hochvakuum erkalten und dann Luft in das Reaktionsrohr einströmen, die vorher sorgfältig von CO_2 und Wasserdampf befreit war. Erst jetzt wurde das Rohr geöffnet und das Schiffchen mit dem geglühten Produkt schnell in einen Exsikkator gebracht, wo es über Natronkalk aufbewahrt wurde. Das $PbSO_4$ und PbS, mit dem der Kalk zusammen erhitzt werden sollte, wurde dann abgewogen, vermengt und samt dem offenen Wägegläschen, in dem es hernach mit dem Kalk zusammen gewogen werden sollte, ebenfalls über Natronkalk aufbewahrt. Das Mischen geschah dann möglichst schnell. Auch das Wägen konnte sehr beschleunigt werden, weil das $CaCO_3$, ehe es der Vakuumzersetzung unterworfen wurde, genau abgewogen und nach der notwendigen CaO-Menge dosiert war.

In dem Mengenverhältnis der Ausgangssubstanzen wurde von dem vorigen Versuch abgewichen, insofern als diesmal nur wenig CaO beigemengt wurde. Der Einsatz betrug:

1,7 g $PbSO_4$ 2 g PbS 0,16 g CaO.

Wie man leicht nachrechnen kann, kommen bei diesem Verhältnis auf 1 Mol $PbSO_4$ 0,5 Mole CaO; 1 $PbSO_4$ gibt aber bei völligem Abbau 2 SO_2 ab, die zur Absorption 2 CaO benötigen. CaO war also in unzu-

reichender Menge zugesetzt worden. Diese Maßnahme war auf Grund der Ueberlegung getroffen worden, daß sich bei unzureichender CaO-Menge sicher so viel SO_2 entwickeln würde, wie zur Erreichung jedes Gleichgewichtsdruckes notwendig ist. An der Größe der erreichten Drucke sollte dann erkannt werden, wie weit der Kalkzusatz den Bodenkörper abgebaut hatte. An der Ausführung des Versuches ist nichts Besonderes zu beschreiben, da dieser in derselben Weise, wie die bereits beschriebenen, vor sich ging. Wichtig ist nur das Ergebnis:

Es zeigte sich nämlich, daß die beobachteten Reaktionsdrucke mit den Drucken der zum Gleichgewicht a) gehörenden Kurve bei gleichen Temperaturen ziemlich gut übereinstimmten. Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß auch hier das Gleichgewicht: $7\ PbSO_4 + PbS \rightleftharpoons 4\ (PbSO_4 . PbO) + 4\ SO_2$ beobachtet worden ist. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte unglaublich langsam. Das kann nur daran gelegen haben, daß das ursprünglich vorhandene Bleisulfat fast völlig verbraucht war und deshalb die Reaktionsgeschwindigkeit, die ja der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Molekülarten annähernd proportional ist, so gering war. Bis zum völligen Abbau des neutralen zum einbasischen Sulfat vermögen 1,7 g $PbSO_4$ (5,6 Millimol) rund 3 Millimol SO_2 zu liefern. Die wirklich entstandene SO_2-Menge wird nicht weit hinter dieser zurückgeblieben sein, wenn wirklich fast kein $PbSO_4$ mehr vorhanden war. Der Reaktionsraum faßte bei den höchsten Gleichgewichtsdrucken etwa 0,5 Millimol Gas. (Genau kann diese Zahl nicht angegeben werden, weil das Volumen dieses Raumes aus früher erwähnten Gründen nicht gemessen werden konnte.) Der Verlust von 2,5 Millimol war eine Folge des Kalkzusatzes. 0,16 g CaO (2,9 Millimol) vermögen nach der Gleichung I 2,9 Millimol SO_2 aufzunehmen, nach Gleichung 1 (s. S. 16) sogar 4,3 Millimol. Die Absorption wird sich zwar zu einem beträchtlichen Teil nach Gleichung I vollzogen haben, weil der Druck so hoch war, daß man ein Erreichen des Univarianzpunktes im System Ca—S—O wohl für möglich halten muß. Bevor das eintrat, wird aber auch ein großer Teil des Gases nach Gleichung 1 absorbiert worden sein, sodaß die Aufnahmefähigkeit des Kalkes sicher über 3 Millimol lag. Da trotzdem nur ca. 2,5 Millimol SO_2-Verlust beobachtet wurden, muß ein Teil des CaO mit $PbSO_4$ unter Bildung von $CaSO_4$ und PbO reagiert haben. Hätte

der Kalk 3 Millimol SO_2 aufgenommen, dann wäre der Bleisulfatabbau über das einbasische Sulfat hinaus erfolgt, und es wäre im günstigsten Falle das Gleichgewicht b) beobachtet worden.

Aus diesen beiden Versuchen geht schon deutlich genug hervor, wie mannigfaltig die Reaktionsmöglichkeit im System Pb—S—O wird, sobald nur eine einzige neue Komponente, das Calcium, hinzugefügt wird. In den beschriebenen Versuchen konnten erst einige der möglichen Fälle beobachtet werden. Ueber andere Möglichkeiten läßt sich natürlich ohne experimentelle Grundlagen nichts Bestimmtes sagen, nur Vermutungen kann man auf Grund der Beobachtungen in den Systemen der einzelnen Bestandteile anstellen.

In dem Falle, daß die zugesetzte CaO-Menge so groß ist, daß sowohl sämtliches $PbSO_4$ in $CaSO_4$ überführt werden, als auch alles SO_2, das sich bei völligem Abbau des $PbSO_4$ mit überschüssigem PbS entwickeln kann, nach jeder beliebigen Gleichung gebunden werden kann, wird zunächst ein Teil des $PbSO_4$ mit CaO reagieren unter Bildung von PbO, ein anderer wird sich mit PbS unter SO_2-Entwicklung umsetzen und einbasisches Sulfat bilden. Der Kalk wird SO_2 absorbieren und, da er ja in unbegrenzter Fülle vorhanden ist, einen allmählichen, aber völligen Abbau des $PbSO_4$ zu Pb bewirken. Daneben wird das übrige Bleisulfat weiter mit CaO reagieren, und sobald nur noch basische Sulfate verliegen, werden diese vielleicht genau so reagieren: $(PbSO_4 . n\,PbO) + CaO = CaSO_4 + (n + 1)\,PbO$, bis nur noch PbO vorhanden ist, das dann nach Gleichung e) zu Blei reduziert wird. In diesem Falle wäre das Endprodukt stets metallisches Blei neben einer gewissen Menge $CaSO_4$ und, je nach den Mengenverhältnissen im eingefüllten Ausgangsgemisch, manchmal auch CaS. Der im letzten Versuch erhaltene Bodenkörper enthielt tatsächlich metallisches Blei, das in folgender Weise nachgewiesen wurde:

Die Substanz wurde mit verdünnter Essigsäure behandelt, in der sich etwa noch vorhandenes PbO lösen sollte. Gleichzeitig wurde dadurch der überschüssige Kalk entfernt. Der unlösliche Teil wurde mit Natriumkarbonat gekocht und so das Sulfat abgetrennt. In dem Rückstand wurde alsdann das Verhältnis von Blei zu Schwefel quantitativ bestimmt. Aus diesem ergab sich, daß neben dem

überschüssigen PbS noch metallisches Blei in der Substanz enthalten sein mußte. Diese Methode ermöglicht natürlich keine quantitative Trennung der Bestandteile, aber für einen qualitativen Nachweis genügt sie.

Mit einem gewissen Metallgehalt im Endprodukt wird man also bei großem Ueberschuß von Kalk stets rechnen dürfen. Wieviel Blei unter solchen Bedingungen entsteht, läßt sich nicht voraussagen, weil bei der SO_2-CaO-Reaktion stets Schwefel entsteht, der einen Teil des Bleies sulfidiert. Dieser Teil kann aber höchstens ein Drittel des gesamten gewinnbaren Metalles ausmachen. Denn ein Grammatom Schwefel entsteht bei der Absorption von drei Molen SO_2. Diese können nur entstehen, wenn wenigstens $1^1/_2$ Mole $PbSO_4$ mit $1^1/_2$ Molen PbS reagieren, wobei 3 Mole Blei gebildet werden. Von diesen drei Molen kann eins durch das eine Grammatom Schwefel sulfidiert werden. Das ist das Maximum des Bleiverlustes, nach unten läßt er sich nicht abschätzen, weil die Menge des entstehenden Schwefels nicht ermittelt werden kann. Diese hängt erstens von der Menge des entstehenden Schwefeldioxyds ab, die ihrerseits davon abhängig ist, wieviel $PbSO_4$ mit CaO ohne Vermittlung der Gasphase reagiert, zweitens von den Bedingungen, unter denen die Absorption erfolgt.

Diese ist nicht so sehr von den Gleichgewichtsdrucken des Systems Pb—S—O abhängig, weil es bei hinreichenden Kalkmengen garnicht zur Ausbildung dieser Gleichgewichte kommt, als vielmehr von dem Druck, den die ganze SO_2-Menge, die das nicht mit CaO reagierende Bleisulfat zu liefern vermag, annehmen würde, wenn sie momentan in Freiheit gesetzt würde. Denn nicht auf die nacheinander wirkenden Drucke kommt es an, sondern auf die Summe aller Drucke, wie im I. Teil der Arbeit gezeigt wurde. (S. 21). Diese ist aber vor allem vom Volumen des Reaktionsraumes und dann von der Menge des $PbSO_4$ abhängig, das mit Pb umgesetzt wird. Kommt es darauf an, metallisches Blei zu bekommen, so ist es deshalb notwendig, den Reaktionsraum möglichst klein zu wählen, damit der Druck, der zum Erreichen des Univarianzpunktes im System Ca—S—O notwendig ist, mit möglichst kleiner Gasmenge erreicht wird. Umso weniger SO_2 wird dann nach Gleichung 1: $4\ CaO + 6\ SO_2 = 4\ CaSO_4 + S_2$ reagieren und umso weniger Schwefel entstehen, der die Metallausbeute verschlechtert.

Theoretisch läßt sich schon dieser Fall nicht mehr übersehen, es müßte denn die Reaktionsgeschwindigkeit der konkurrierenden Reaktionen: $PbSO_4 + CaO = PbO + CaSO_4$ einerseits und der Bleiphasengleichgewichte andererseits bei allen in Frage kommenden Konzentrationen bekannt sein.

Noch schwieriger wird die Situation, wenn man bedenkt, daß dieser Fall trotz seiner mannigfaltigen Möglichkeiten nur ein Idealfall ist. In Wirklichkeit wird die SO_2-Absorption garnicht bis zu Ende verlaufen. Das beweisen die Beobachtungen in dem zuerst geschilderten Versuch. (s. S. 12). Bei niedrigen Drucken kam die Reaktion fast schon zum Stillstand. Gerade beim Gleichgewichte), wo die Drucke am niedrigsten sind, kann ein solcher Stillstand am ehesten eintreten. Die Folge wäre dann, daß sich kein neues metallisches Blei bilden kann. Im Verhältnis zu der geringen Bleimenge, die dann unter Umständen nur entstehen könnte, wäre der Schwefel bald im Ueberschuß vorhanden, sodaß die Metallausbeute praktisch zu Null würde.

Eine weitere Komplikation bringt die umkehrbare Reaktion $PbO + CaS \rightleftharpoons CaO + PbS$, die bisher noch garnicht berücksichtigt worden ist. Diese Reaktion kann natürlich erst einsetzen, wenn sich PbO gebildet hat. Sobald der Bodenkörper soweit abgebaut ist, daß das PbO in Pb übergegangen ist, sodaß die zum Gleichgewicht notwendige Konzentration an PbO unterschritten ist, wird die Reaktion auch im umgekehrten Sinne erfolgen, wie der Versuch von Weiller (S. 35 und 36) zeigt. Es ist jedoch aus den im letzten Absatz dargelegten Gründen nicht wahrscheinlich, daß die Bleioxydkonzentration so tief sinken wird. Praktisch wird man nur mit einem Reaktionsverlauf von links nach rechts zu rechnen brauchen. Auch dieser Prozeß schädigt die Metallausbeute, weil er Bleioxyd in Sulfid überführt, welches ohnehin schon im Ueberschuß vorhanden ist. Vielleicht wird der Vorgang durch die CaS verbrauchenden Reaktionen etwas gebremst. Ehe man aber den Einfluß dieser Prozesse beurteilen kann, muß man die CaS-Konzentration der Gleichgewichte kennen, an denen CaS beteiligt ist.

Zu ihnen gehört auch die Umsetzung $CaS + PbSO_4 = CaSO_4 + PbS$, deren Möglichkeit Doeltz bewiesen hat.[16]) Aber daneben bewirkt diese eine Verminderung der reduzierbaren Bleiphase, weil sie $PbSO_4$ verbraucht.

[16]) Metallurgie 1905 S. 406

Zwischen diesen vielen theoretisch möglichen Fällen muß erst das Experiment entschieden haben, ehe man über das Verhalten der Stoffe in den einzelnen Stadien des Reaktionsverlaufs und über das Endergebnis etwas Bestimmtes sagen kann.

Wichtig wäre es auch, festzustellen, wie die Dinge sich ändern, wenn man den CaO-Zusatz allmählich mindert, wie es bei dem zuletzt beschriebenen Versuch schon geschehen ist. So könnte man vielleicht nach und nach die für die Entstehung metallischen Bleies günstigsten Bedingungen ermitteln, denn darauf kommt es in der Hüttenpraxis schließlich doch allein an, und so das Huntington-Heberlein-Verfahren in seinen physikalisch-chemischen Grundlagen durchschauen und vielleicht sogar verbessern.

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Veranlassung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck in Angriff genommen. Es ist mir ein dringendes Bedürfnis, ihm für die mannigfaltigen Anregungen und wertvollen Ratschläge, die er mir bei meinen Untersuchungen zuteil werden ließ, meinen ergebensten Dank abzustatten.

Lebenslauf.

Am 16. Mai 1902 wurde ich als Sohn des inzwischen verstorbenen Töpfermeisters Carl Jordan zu Münster (Westf.) geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule war ich von Ostern 1912 bis 1921 Schüler des Staatlichen Schillergymnasiums zu Münster, wo ich am 12. Febr. 1921 die Reifeprüfung bestand. Mit dem Sommersemester desselben Jahres begann ich das Universitätsstudium in den Fächern Chemie, Physik und Mathematik. Bis zum Ende des Sommersemesters 1924 studierte ich in Münster, darauf zwei Semester an der Universität München und darnach wieder in Münster. Am 24. Mai 1924 bestand ich das Verbandsvorexamen und am 9. Dez. 1925 das Hauptexamen.